EINE SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNG DER LAGE VON STICKSTOFF-HALOGEN-VALENZFREQUENZEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Dagmar Schlegel, geb. Marzillier
aus Berlin

1970

EINE SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNG DER LAGE VON STICKSTOFF-HALOGEN-VALENZFREQUENZEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dagmar Schlegel, geb. Marzillier

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. J.Jander

2. Gutachter: Prof. Dr. J.Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1970

Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Allgemeiner Teil	1
1.1.	Einführung	1
1.2.	Ergebnisse	2
1.2.1.	Versuche zur Darstellung von N-Brom-kaliumimidodisulfonat	2
1.2.2.	Versuche zur Darstellung von N-Jod-kaliumimidodisulfonat	2
1.2.3.	Versuche zur Darstellung von N,N-Dichlor-kaliumamidosulfonat	3
1.2.4.	Darstellung und IR-Spektrum von N,N-Dibrom-kaliumamidosulfonat	3
1.2.5.	Darstellung und IR-Spektrum von N-Jod-kaliumamidosulfonat	7
1.2.6.	Versuche zur Darstellung von N,N-Dijod-kaliumamidosulfonat	9
1.2.7.	Die IR-Spektren von N-Jod-acetamid und N,N-Dibrom-acetamid	9
1.2.8.	Die IR-Spektren von Propionamid, N-Brom-propionamid, N,N-Dibrom-propionamid und N-Jod-propionamid	14
1.2.9.	Die IR-Spektren von 5.5-Dimethylhydantoin, 1-Chlor-, 3-Chlor-, 1.3-Dichlor-, 1-Brom-, 3-Brom-, 1.3-Dibrom-, 1-Jod- und 1.3-Dijod-5.5-dimethylhydantoin	17
1.2.10.	Die IR-Spektren von Urethan, N,N-Dichlor-urethan und N,N-Dibrom-urethan	27
1.2.11.	Die IR-Spektren von Imidokohlensäurediäthylester, N-Chlor-, N-Brom- und N-Jod-imidokohlensäurediäthylester	33
1.2.12.	Die IR-Spektren von Glycinäthylester und N,N-Dichlor-glycinäthylester	38
1.2.13.	Die IR-Spektren von Benzolsulfonamid, N,N-Dichlor-benzolsulfonamid und N,N-Dibrom-benzolsulfonamid	40
1.2.14.	Die IR-Spektren von p-Sulfamidbenzoesäure und p-Dichlor-sulfamidbenzoesäure	42

Seite

1.2.15. Vergleichende Diskussion der Absorptionsfrequenzen von Stickstoff-Chlor-Valenzschwingungen bekannter Stickstoff-Chlor-Verbindungen 43

1.2.16. Zusammenfassung der bisher bekannten Stickstoff-Brom- und Stickstoff-Jod-Valenzfrequenzen 55

2. Experimenteller Teil 58

2.1. Versuche zur Darstellung von N-Brom-kaliumimidodisulfonat 58

2.2. Tabelle über die Versuche zur Darstellung von N-Jod-kaliumimidodisulfonat 59

2.3. Versuche zur Darstellung von N,N-Dichlor-kaliumamidosulfonat 60

2.4. Darstellung von N,N-Dibrom-kaliumamidosulfonat 61

2.5. Darstellung von N-Jod-kaliumamidosulfonat 63

2.6. Versuche zur Darstellung von N,N-Dijod-kaliumamidosulfonat 64

2.7. Darstellung von N,N-Dibrom-acetamid 65

2.8. Darstellung von N-Jod-acetamid 65

2.9. Darstellung von N-Brom-propionamid 65

2.10. Darstellung von N,N-Dibrom-propionamid 66

2.11. Darstellung von N-Jod-propionamid 66

2.12. Darstellung von 1.3-Dichlor-5.5-dimethyl-hydantoin 66

2.13. Darstellung von 1-Chlor-5.5-dimethyl-hydantoin 66

2.14. Darstellung von 3-Silber-5.5-dimethyl-hydantoin 66

2.15. Darstellung von 3-Chlor-5.5-dimethyl-hydantoin 67

2.16. Darstellung von 1-Brom-5.5-dimethyl-hydantoin 67

2.17. Darstellung von 3-Brom-5.5-dimethyl-hydantoin 67

Seite

2.18. Darstellung von 1.3-Dijod-5.5-dimethylhydantoin 67
2.19. Darstellung von 1-Jod-5.5-dimethylhydantoin 68
2.20. Darstellung von N,N-Dichlor-carbamidsäureäthylester 68
2.21. Darstellung von N,N-Dibrom-carbamidsäureäthylester 68
2.22. Darstellung von N-Chlor-imidokohlensäurediäthylester 69
2.23. Darstellung von Imidokohlensäurediäthylester 69
2.24. Darstellung von N-Brom-imidokohlensäurediäthylester 70
2.25. Darstellung von N-Jod-imidokohlensäurediäthylester 70
2.26. Darstellung von N,N-Dichlor-glycinäthylester 70
2.27. Darstellung von Glycinäthylester 71
2.28. Darstellung von N,N-Dichlor-benzolsulfonamid 71
2.29. Darstellung von N,N-Dibrom-benzolsulfonamid 71
2.30. Darstellung von p-Dichlor-sulfamidbenzoesäure 71
3. Literaturverzeichnis 72

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546516_0053

1. Allgemeiner Teil

1.1. Einführung

In der vorliegenden Arbeit wird die von K.Höhne(1) in unserem Arbeitskreis angefangene systematische Untersuchung der Lage der N-Halogen-Valenzschwingung im IR-Spektrum bekannter Stickstoff-Halogen-Verbindungen fortgesetzt. Dazu wurden möglichst zahlreiche Substanzen mit möglichst verschiedenartigen Liganden am Stickstoff herangezogen. Es wurden die am Stickstoff halogenierten Acetamide, Propionamide, 5.5-Dimethylhydantoine, Carbamidsäureäthylester, Imidokohlensäurediäthylester,Glycinäthylester,Benzolsulfonamide und p-Sulfamidbenzoesäure IR-spektroskopisch vermessen und die N-Halogen-Valenzfrequenzen zugeordnet.
Im ersten Teil der Arbeit wurde außerdem versucht, noch unbekannte N-Halogen-Derivate der Amidosulfonsäure und der Imidodisulfonsäure herzustellen.
In einer abschließenden Diskussion sämtlicher bisher bekannter NCl-Frequenzen sollte die unterschiedliche Lage der Frequenzen auf Grund der verschiedenen Massen- und Kraftkonstanten-Effekte plausibel und damit die Möglichkeit einsichtig gemacht werden, wie bei noch unbekannten Zuordnungen von NCl-Valenzschwingungen diese bereits auf Grund der verschiedenen Einflüsse abgeschätzt werden können.

1.2. Ergebnisse

1.2.1. Versuche zur Darstellung von N-Brom-kaliumimidodisulfonat

Da zur Darstellung der N-Br-Verbindung des Kaliumimidodisulfonats bereits eine Reihe von Versuchen unternommen worden war und die Umsetzung des Kaliumimidodisulfonats in alkalischer Lösung mit Brom bei tiefen Temperaturen erfolgversprechend zu sein schien(2), konnte auf diesen Ergebnissen aufgebaut werden: Durch geringe Abwandlung der Reaktionsbedingungen wurde versucht, das N-Brom-kaliumimidodisulfonat rein zu synthetisieren.
Dazu wurden stöchiometrische Mengen der Ausgangsstoffe bei einer Temperatur von etwa -5°C zur Reaktion gebracht. Hierbei wurde lediglich die Konzentration der Kalilauge und die Umsetzungsdauer variiert. Es wurden immer zwei Reaktionsprodukte erhalten: entweder dasselbe Gemisch wie in (2), d.h. ein bromathaltiges N-Brom-kaliumimidodisulfonat, oder aber ein bromatfreies Produkt, das aber, wie sich durch Vergleich der IR-Spektren ergab, in der Hauptsache aus der Verbindung $NK(SO_3K)_2 \cdot H_2O$ bestand. Außerdem konnte in beiden Substanzen Sulfat nachgewiesen werden. Damit wäre auch eine Erklärung für das im Vergleich zum N-Chlorimidodisulfonat kompliziertere Spektrum gefunden. Es muß also angenommen werden, daß das an sich in alkalischer Lösung stabile Imidodisulfonat(3) bei der Umsetzung mit Brom zum Sulfat hydrolysiert. Die Trennung der Bestandteile war nicht möglich.

1.2.2. Versuche zur Darstellung von N-Jod-kaliumimidodisulfonat

Die Umsetzungen von Kaliumimidodisulfonat in alkalischer Lösung mit Jod bzw. Jodchlorid bei tiefen Temperaturen (0° bis -10°C) führten ebenso wie die Versuche, mit der Verbindung $Hg[N(SO_3K)_2]_2$ wasserfrei in abs. Äther zu arbeiten, zu keinem Erfolg. Für die Reaktion der Hg-Verbindung sprach die Überlegung, daß sich das Quecksilberjodid auf

Grund seiner großen Bindungsenergie leicht bilden und dann auch mit Äther herauslösen müßte.

1.2.3. Versuche zur Darstellung von N,N-Dichlor-kalium-amidosulfonat

Es war einerseits bekannt, daß bei der Einwirkung von 2 Molen hypochloriger Säure auf 1 Mol Kaliumamidosulfonat neben dem N,N-Dichlor-kaliumamidosulfonat N-Chlor-amidosulfonat und auch Sulfat entstehen(4). Zum anderen war bereits festgestellt worden, daß sich in alkalischer Lösung aus Chlor und Amidosulfonat Stickstoff, Sulfat und Chlorid und in saurem Medium Stickstofftrichlorid und Sulfat als Zersetzungsprodukte bilden(5). Deshalb wurde versucht, das N,N-Dichlor-kaliumamidosulfonat in neutraler, phosphatgepufferter Lösung herzustellen. Es wurde bei Temperaturen zwischen 0° und $25^{\circ}C$ in 20 bis 70 ml Wasser gearbeitet. Nach Zusatz der erforderlichen Chlormenge fiel das N,N-Dichlor-kaliumamidosulfonat jedoch nicht aus.

1.2.4. Darstellung und IR-Spektrum von N,N-Dibrom-kalium-amidosulfonat

Da das N-Brom-kaliumamidosulfonat durch Reaktion von 1 Mol Kaliumamidosulfonat mit 1 Mol hypobromiger Säure dargestellt worden war(4), wurde als erstes die Umsetzung des Amidosulfonats mit 2 Molen hypobromiger Säure durchgeführt. Da dies, wie auch die Bildung des N,N-Dibrom-kaliumamidosulfonats in wäßriger bzw. phosphatgepufferter, neutraler Lösung mit Brom nicht gelang, wurde die Darstellung in alkalischem Medium versucht.
Dazu wurden stöchiometrische Mengen von Kaliumamidosulfonat, Kaliumhydroxid und Brom bei $T= 0^{\circ}C$ zur Reaktion gebracht. Das Brom wurde vollständig von der wäßrigen Phase aufgenommen. Es fiel kein Produkt aus. In der Lösung war aber auch kein Sulfat als Zersetzungsprodukt des Amidosulfonats nachweisbar. Um festzustellen, ob sich das N,N-Dibrom-kaliumamidosulfonat überhaupt gebildet hatte, wurde das Gemisch im Exsikkator getrocknet. In dem trockenen

Rückstand wurde dann jedoch Sulfat gefunden. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Substanz aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod freisetzte, daß aber dieses Oxidationsvermögen nicht etwa auf Kaliumbromat zurückzuführen war; denn dessen Absorptionsbanden traten im IR-Spektrum der Substanz nicht auf.
Aus der Sulfatbildung bei Zimmertemperatur und aus dem Oxidationsvermögen des Gemisches wurde geschlossen, daß sich eine N-Bromverbindung gebildet hatte, die jedoch oberhalb von 0°C nicht mehr stabil sein dürfte.
Deshalb wurde ein neuer Ansatz im H.V. bei 0°C getrocknet. In diesem Ansatz konnte nun kein Sulfat mehr nachgewiesen werden. Die Versuche, das Produkt von Kaliumbromid und Kaliumhydroxid durch Waschen mit abs. Methanol oder Wasser von 0°C zu befreien, waren nicht erfolgreich. Hierbei trat, wie aus den IR-Spektren ersichtlich war, teilweise Hydrolyse ein.
Auch wurde erkannt, daß mit Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf -8°C nach dem Trocknen des Produktes bei derselben Temperatur das Oxidationsvermögen gestiegen war. Darum wurde ein solches Gemisch nach dem Trocknen im H.V. und Waschen mit abs. eiskalten Tetrachlorkohlenstoff, um durch Zersetzung entstandenes Brom zu entfernen, und erneutem Trocknen im H.V. bei -8°C analysiert. Für eine vollständige Umsetzung der genau stöchiometrisch eingesetzten Ausgangsstoffe zu 1 Mol N,N-Dibrom-kaliumamidosulfonat und 2 Molen Kaliumbromid ergibt die Berechnung folgende Zusammensetzung:

Gesamt-Br	60,19%
Oxidierend wirkendes Br	30,09%
N	2,64%
K	22,09%
S	6,0 %.

Gefunden wurde jedoch:

Gesamt-Br	56,63%
Oxidierend wirkendes Br	28,90%
N	3,00%
K	25,50%
S	5,62%

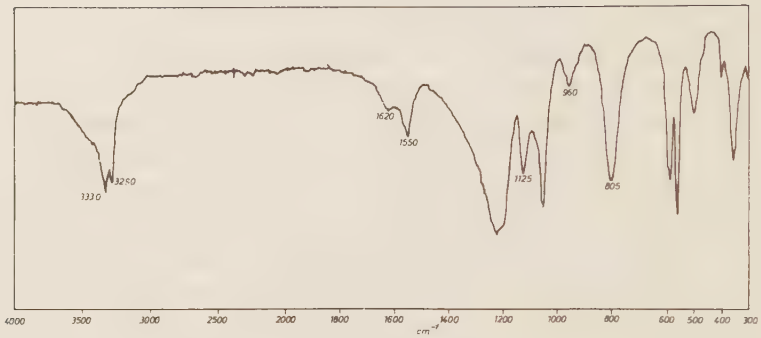
Diesem Ergebnis muß man entnehmen, daß kein reines Gemisch der Zusammensetzung $NBr_2SO_3K+2\ KBr$ vorlag, sondern daß darin noch Ausgangsstoffe enthalten waren. Da nun aber genügend Brom bei der Reaktion eingesetzt worden war und auch dessen Aufnahme, nach der Entfärbung der Tetrachlorkohlenstoff-Phase zu schließen, vollständig war, muß angenommen werden, daß beim Trocknen im H.V. etwas Brom aus der Lösung abgezogen worden war.

Abb. 1 zeigt das IR-Absorptionsspektrum des Kaliumamidosulfonats als Kaliumbromid-Preßling(1a) und das bromierte Produkt, das bei $-8^{o}C$ erhalten worden war, in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten(1b).Die Nujol-Aufnahmen wurden ohne Kühlung der Platten gemacht, dern es hatte sich gezeigt, daß zumindest während einer halben Stunde keine Veränderung der Absorptionen im IR-Spektrum zu beobachten war.

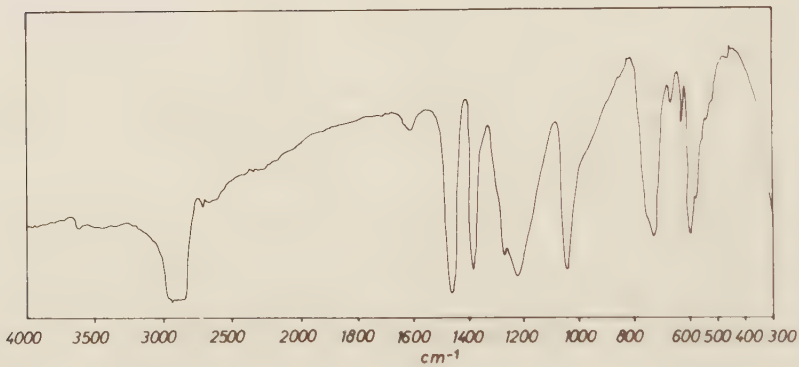
Tabelle 1 gibt die bekannte Bandenzuordnung des Kaliumamidosulfonats wieder(7).

Tab. 1: Die Absorptionsbander von Kaliumamidosulforat

Wellenzahl(cm^{-1})	Zuordnung
3328	ν_{as}-NH_2
3290	ν_s-NH_2
3164	1546+1546
1616	
1546	d-NH_2
1288	ν_{as}-SO_3
1223	ν_s-SO_3
1205	ν_s-SO_3
1128	NH_2-wag
1055	d-SO_3
953	r-NH_2
805	ν-NS



a



b

Abb. 1: IR-Spektren von KSO_3NH_2(a) und KSO_3NBr_2(b) (Beckman IR10)

Der Vergleich der Spektren ergibt,daß im Reaktionsprodukt die Absorptionen der NH-Valenzschwingungen bei 3328 und 3290 cm^{-1} nicht mehr auftreten, auch die NH-Deformationsschwingung bei 1546 cm^{-1} und die NH_2-Rockingschwingung bei 953 cm^{-1} sind verschwunden. 2 neue Absorptionen treten bei 625 und 660 cm^{-1} auf. Diese lassen sich im Einklang mit der beim N-Brom-kaliumamidosulfonat bei 625 cm^{-1} der N-Br-Valenzschwingung zugerechneten Bande(2).der symmetri-

schen und asymmetrischen N-Br-Valenzschwingung zuordnen.

1.2.5. Darstellung und IR-Spektrum von N-Jod-kaliumamidosulfonat.

Gemäß der Gleichung

$NH_2SO_3K + KOH + J_2 = NHJSO_3K + KJ + H_2O$

wurden stöchiometrische Mengen an Kaliumamidosulfonat, Kaliumhydroxid und Jod in Äther bei T= 0°C umgesetzt. Es fiel eine gelb-grüne Verbindung aus, die nach dem Waschen mit eiskaltem Äther im H.V. bei 0°C getrocknet werden mußte, da bei Zimmertemperatur schnell Zersetzung unter Braunfärbung eintrat. Auch bei dieser Substanz mußte auf eine Reinigung mit Methanol oder Wasser verzichtet werden, um eine Hydrolyse zu vermeiden. Sie enthielt kein Sulfat, wie analytisch nachgewiesen wurde, und auch kein Kaliumjodat, wie aus den IR-Spektren hervorging.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Gesamt-J	49,00%
Oxidierend wirkendes J	48,00%
N	6,92%
K	16,55%
S	12,10%.

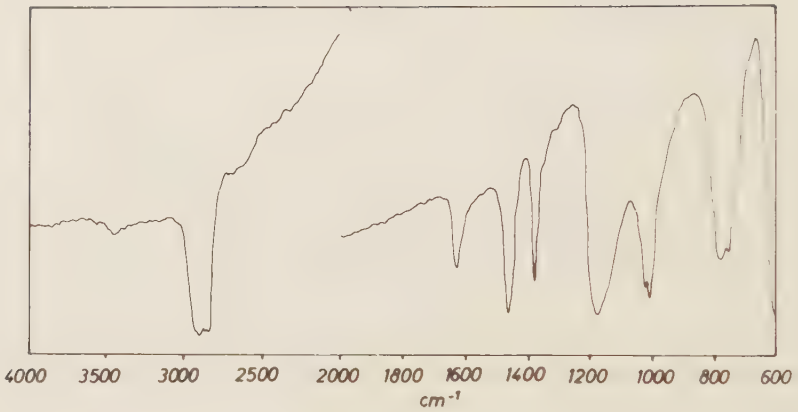
Für $NHJSO_3K$ wurde berechnet:

Gesamt-J= oxidierend wirkendes J	48,67%
N	5,37%
K	14,98%
S	12,29%.

Die Verbindung lag also noch verunreinigt vor.

Abb. 2 zeigt das IR-Spektrum von N-Jod-kaliumamidosulfonat in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten von 4000-600 cm^{-1} und in Nujol zwischen Polyäthylen von 600-300 cm^{-1}.

Aus dem Spektrum ist ersichtlich, daß im Bereich der NH-Valenzschwingungen an Stelle der beiden Absorptionen des Kaliumamidosulfonats bei 3328 und 3290 cm^{-1} eine breite, schwache Absorption mit ihrem Maximum bei 3460 cm^{-1} gefunden wird. Die NH-Deformationsschwingung bei 1546 cm^{-1}, eben-



a

b

Abb. 2: IR-Spektren von KSO_2NHJ (a u. b)
(Beckman IR10)

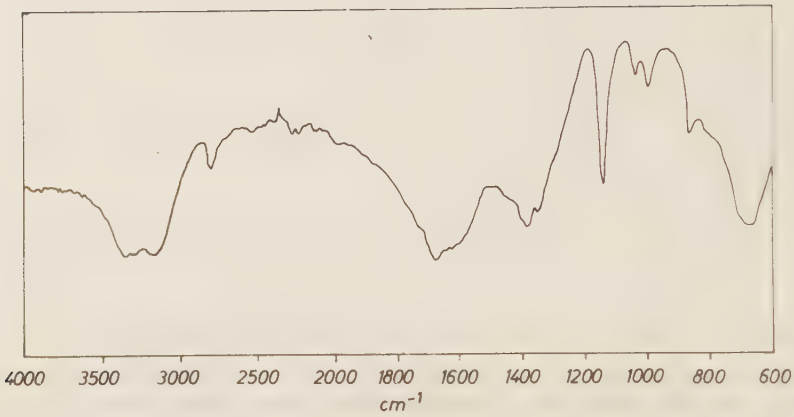
so wie die NH_2-Wagging- bei 1128 cm^{-1} und die NH_2-Rocking-schwingung bei 953 cm^{-1} sind im Spektrum des N-Jod-kaliumamidosulfonats nicht mehr vorhanden. Entsprechend der Zuordnung der NCl- und NBr-Valenzschwingungen von N-Chlor- und N-Brom-kaliumamidosulfonat bei 665 und 625 cm^{-1} kann nun die im Vergleich zu den NCl- und NBr-Verbindungen neu auftauchende Absorption bei 475 cm^{-1} der NJ-Valenzschwingung zugerechnet werden.

1.2.6. Versuche zur Darstellung von N,N-Dijod-kaliumamidosulfonat

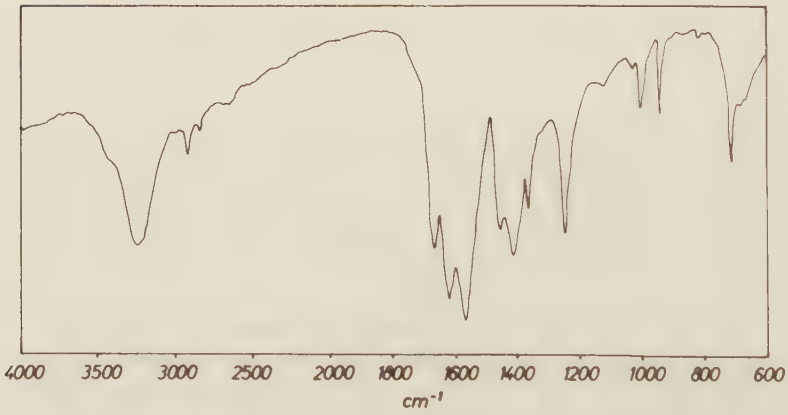
Die Umsetzungen des Kaliumamidosulfonats in wäßriger bzw. wäßrig-alkalischer Lösung bei Temperaturen zwischen 0^oC und 25^oC mit der entsprechenden Menge Jod oder Jodchlorid hatten keinen Erfolg. Auch die Versuche mit der am Stickstoff durch Quecksilber substituierten Verbindung $HgNSO_3K$ und Jod in abs. Äther führten zu keinem positiven Ergebnis.

1.2.7. Die IR-Spektren von N-Jod-acetamid und N,N-Dibrom-acetamid

K.Höhne(1) hat bereits die IR-Spektren von N-Chlor- und N-Brom-acetamid vermessen und die Absorptionen bei 593 cm^{-1} und 560 cm^{-1} der NCl- bzw. NBr-Valenzschwingung zugeordnet. Zur Vervollständigung und Bestätigung dieses Ergebnisses wurden N,N-Dibromacetamid und N-Jodacetamid hergestellt und die IR-Spektren aufgenommen.
Abb. 3, 4 und 5 zeigen die Spektren dieser Verbindungen und des Acetamid als Kaliumbromid-Preßlinge im Bereich von 4000-600 cm^{-1} und als Nujolsuspensionen zwischen Polyäthylenplatten im Bereich von 600-300 cm^{-1}.
Tab. 2 gibt die bekannte Absorptionsbandenzuordnung des Acetamids wieder(8).



a



b

Abb.3: IR-Spektren von CH_3CONH_2(a) und CH_3CONHJ(b)
(Beckman IR10)

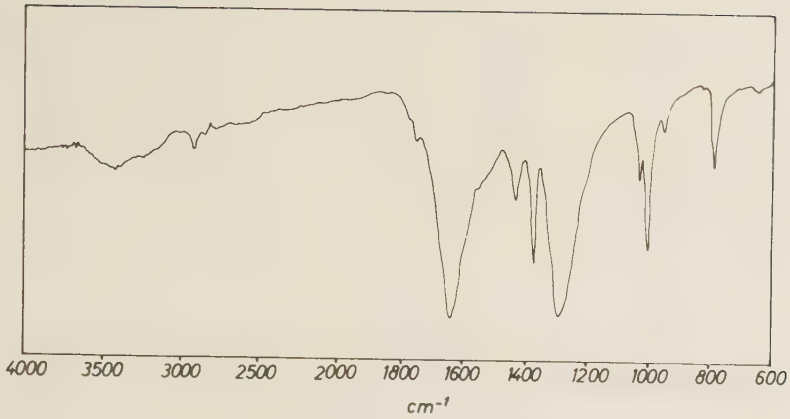
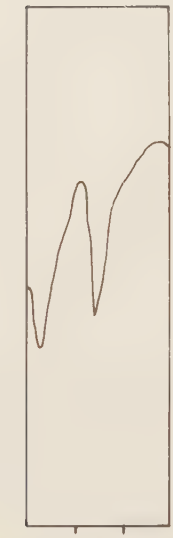


Abb.4: IR-Spektrum von CH_3CONBr_2 (Beckman IR10)



a

b

c

Abb. 5: IR-Spektren von CH_3CONH_2(a), CH_3CONJ (b) und CH_3CONBr_2(c) (Beckman IR10)

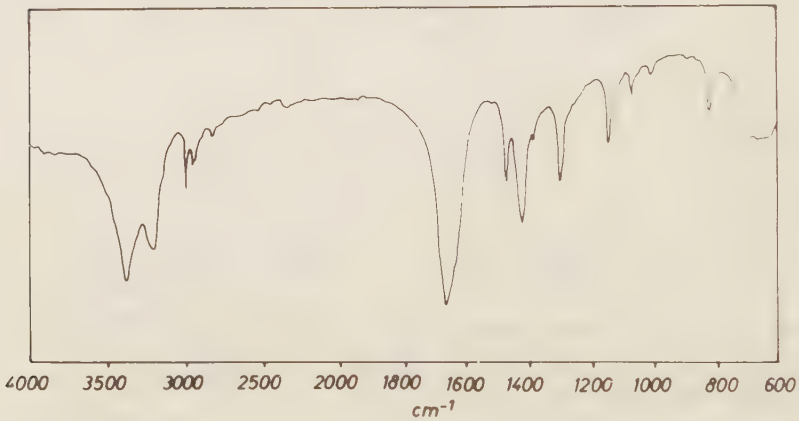
Tab. 2: Die Absorptionsbandenzuordnung von CH_3CONH_2

Wellenzahl(cm^{-1})	Zuordnung
3340	ν_{as}-NH_2
3163	ν_s-NH_2
2820	ν-CH_3
1675	ν-CO
1457	d_{as}-CH_3
1404	ν-CN
1360	d_s-CH_3
1153	r-NH_2
1047	
1005	r-CH_3
874	ν-CC
680	
581	d-NCO
470	d-CC

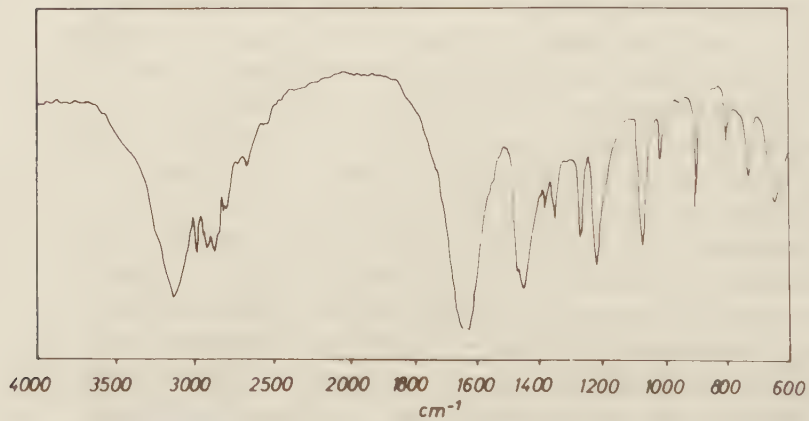
Im Spektrum des N-Jod-acetamids(3b u. 5b) ist an die Stelle der beiden NH-Absorptionen des Acetamids bei 3340 und 3163 cm^{-1} eine Absorption bei 3250 cm^{-1} getreten. Die NH_2-Rokkingschwingung bei 1153 cm^{-1} ist wie beim NCl- und NBr-Acetamid nur noch als Schulter erkennbar. Auch die von K.Höhne beobachtete Verschiebung der CC-Deformationsschwingung von 470 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen mit Zunahme der Masse des Substituenten am Stickstoff wird hier beobachtet. Die im N-Bromacetamid noch bei 350 cm^{-1} auftretende Deformationsschwingung findet sich hier erst bei 310 cm^{-1}. Die einzig neu auftauchende Absorption bei 460 cm^{-1} kann der NJ-Valenzschwingung zugerechnet werden.
Im Spektrum des N,N-Dibromacetamids(4 u. 5c) sind erwartungsgemäß die Absorptionen bei 3340, 3163 und 1153 cm^{-1} vollständig verschwunden. Die CC-Deformationsschwingung wird im Meßbereich bis 300 cm^{-1} nicht mehr gefunden. Im Bereich von 600-300 cm^{-1} treten insgesamt 3 Absorptionen auf, wovon die bei 550 bzw. 560 cm^{-1} und die bei 380 cm^{-1} als asymmetrische und symmetrische NBr-Valenzschwingung angesehen werden können.

1.2.8. Die IR-Spektren von Propionamid, N-Brom-propionamid, N,N-Dibrom-propionamid und N-Jod-propionamid

Abb. 6 und 7 zeigen die IR-Spektren von Propionamid, N-Br-, N,N-Dibrom- und N-Jod-propionamid als Kaliumbromid-Preßlinge im Bereich von 4000-600 cm^{-1}.
Abb. 8 stellt eine Wiedergabe der Nujolaufnahmen zwischen Polyäthylenplatten im Bereich von 600-300 bzw. 600-200 cm^{-1} dar.

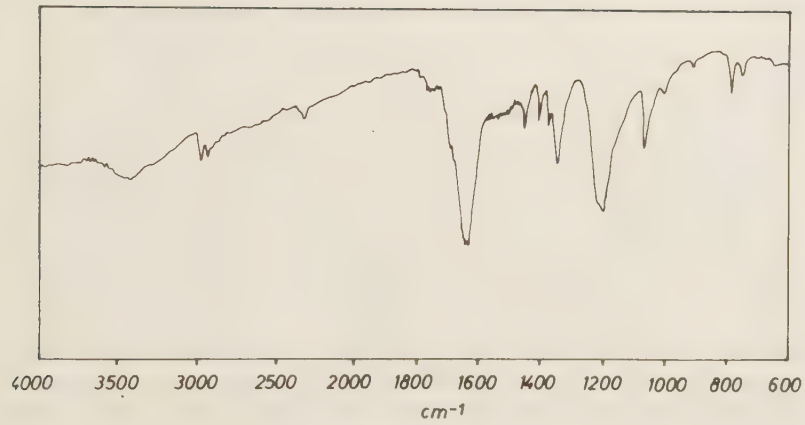


a

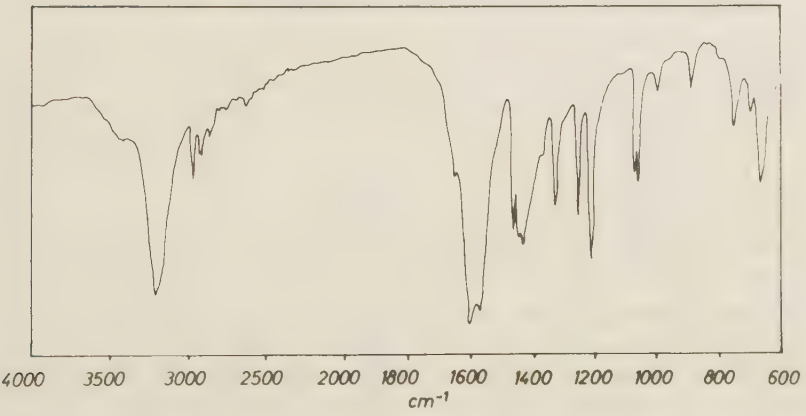


b

Abb.6: IR-Spektren von $C_2H_5CONH_2$(a) und $C_2H_5CONHBr$(b) (Beckman IR10)



a



b

Abb.7: IR-Spektren von $C_2H_5CONBr_2$(a) und C_2H_5CONHJ(b) (Beckman IR10)

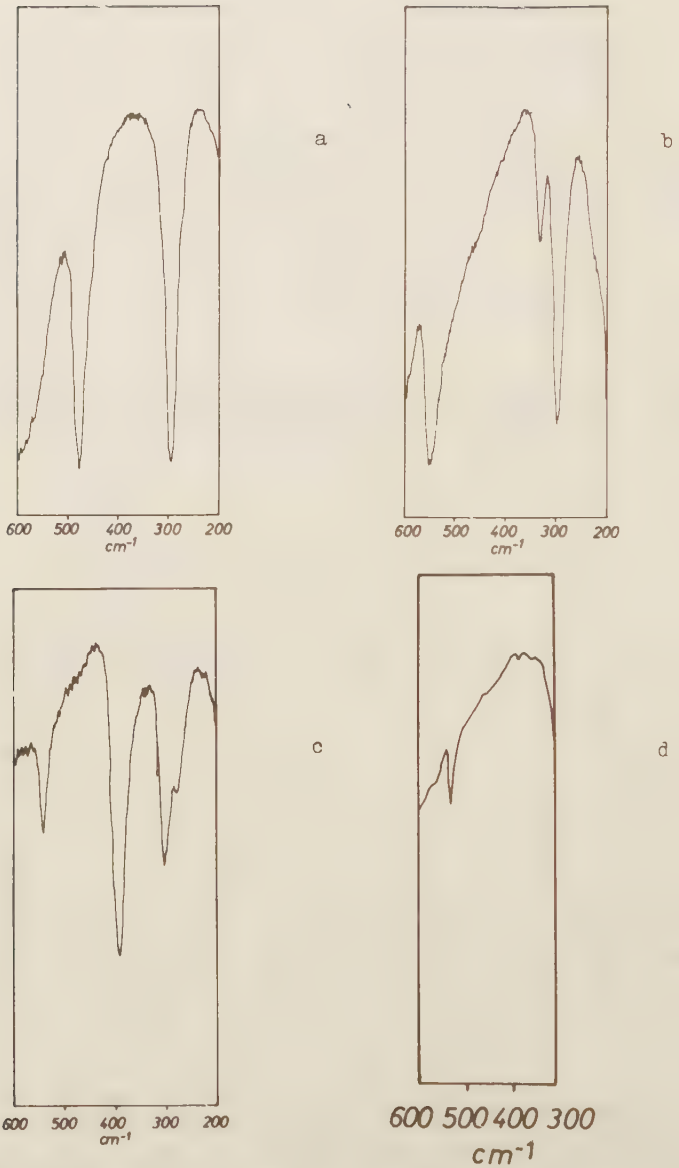


Abb.8: IR-Spektren von $C_2H_5CONH_2$(a), $C_2H_5CONHBr$(b), $C_2H_5CONBr_2$(c)(BeckmanIR12) und C_2H_5CONHJ(d) (Beckman IR10)

Über die Zuordnung der IR-Banden des Propionamids ist recht wenig bekannt. Lediglich(9):

ν-CO: 1670 cm^{-1}

d-NH_2: 1637 cm^{-1}.

Die im Spektrum des Propionamids(6a) bei 3200 und 3380 cm^{-1} auftretenden NH-Banden sind im Spektrum des N-Dibrompropionamids(7a) verschwunden und durch eine Absorption bei 3140 bzw. 3210 cm^{-1} in den Spektren des N-Brom-(6b) bzw. N-Jodpropionamids(7b) ersetzt. Die auffälligsten Veränderungen sind im Bereich unterhalb von 600 cm^{-1} zu finden. Unverändert in diesem Bereich bleibt nur die Absorption bei 300 cm^{-1}, die deshalb bei der Betrachtung der N-Halogen-Valenzschwingungen unberücksichtigt bleiben kann. In den Spektren des N-Brom-(8b) und N,N-Dibrompropionamids(8c) finden sich bis 200 cm^{-1} zwei neue Banden. Unter der Annahme, daß auch hier eine Verschiebung der Absorption bei 475 cm^{-1} mit zunehmender Substituentenmasse am Stickstoff eintritt, können die Absorptionen bei 550 cm^{-1} der N-Br-Schwingung im N-Brompropionamid und die bei 540 und 390 cm^{-1} den N-Br-Valenzschwingungen im N-Dibrompropionamid zugeordnet werden. Die Bande bei 475 cm^{-1} verschiebt sich dann in der Reihenfolge:

$C_2H_5CONH_2$	$C_2H_5CONHBr$	$C_2H_5CONBr_2$
475	335	280 cm^{-1}

Damit könnte dann auch die im Spektrum des N-Jod-propionamids(8d) einzig auftauchende Bande bei 530 cm^{-1} im Bereich von 600-300 cm^{-1} als NJ-Valenzschwingung angesehen werden.

1.2.9. Die IR-Spektren von 5.5-Dimethylhydantoin, 1-Chlor-, 3-Chlor-, 1.3-Dichlor-, 1-Brom-, 3-Brom-, 1.3-Dibrom-, 1-Jod- und 1.3-Dijod-5.5-dimethylhydantoin

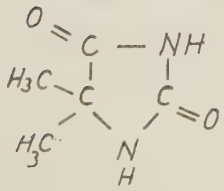
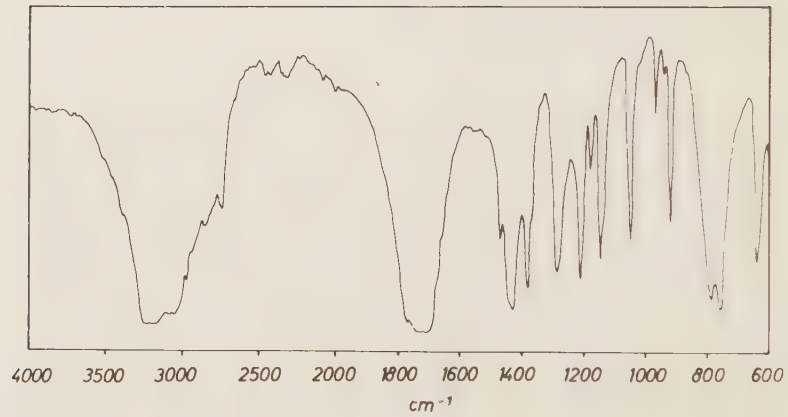
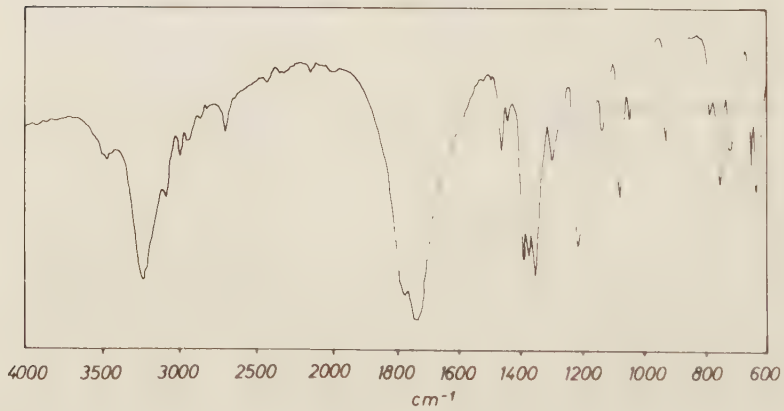


Abb.9: Strukturformel von 5.5-Dimethylhydantoin

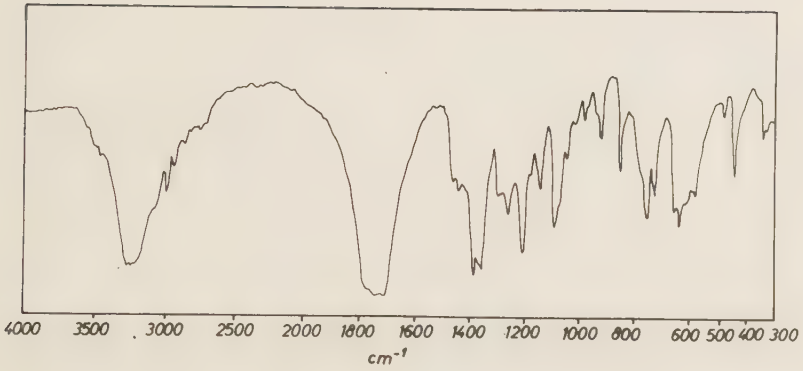


a

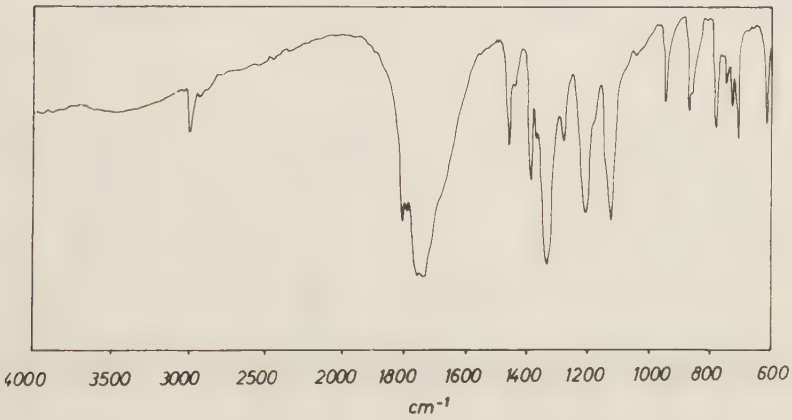


b

Abb.10: IR-Spektren von 5.5-Dimethylhydantoin(a) und 1-Chlor-5.5-dimethylhydantoin(b) (Beckman IR10)

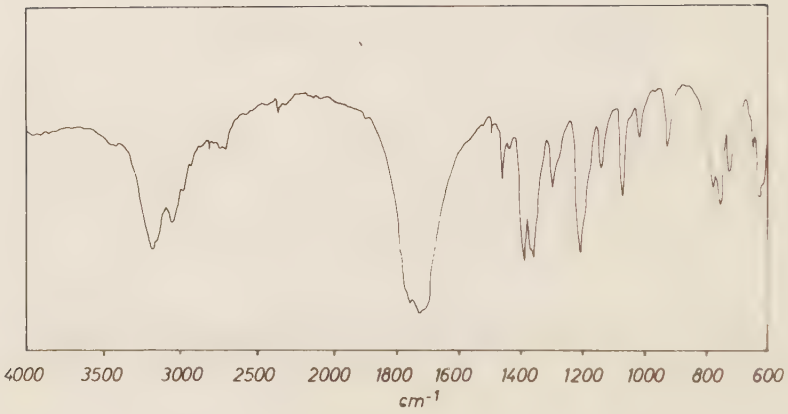


a

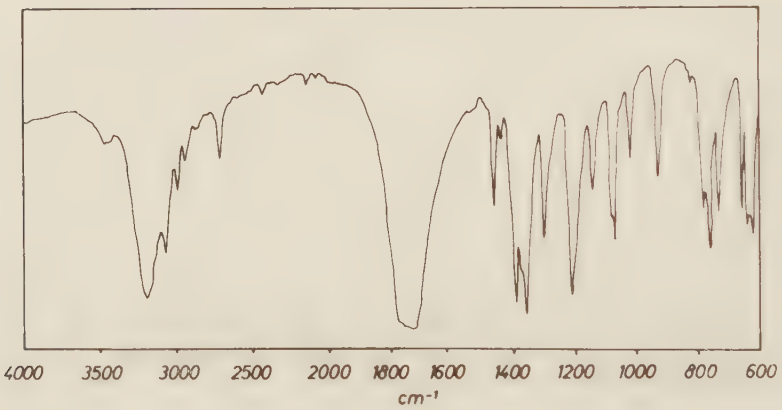


b

Abb.11: IR-Spektren von 3-Chlor-(a) und 1.3-Dichlor-5.5-dimethylhydantoin(b) (Beckman IR10)

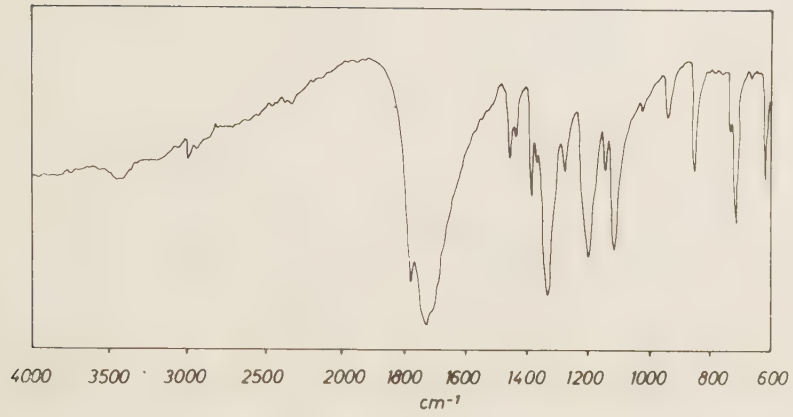


a

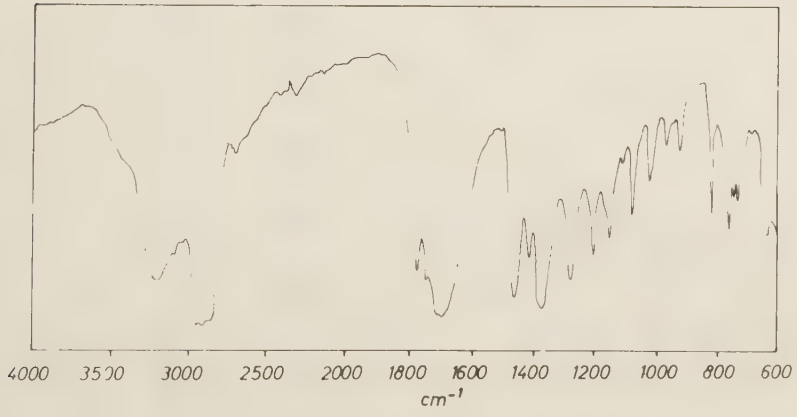


b

Abb.12: IR-Spektren von 1-Brom-(a) und 3-Brom-5.5-dimethylhydantoin(b) (Beckman IR10)



a



b

Abb.13: IR-Spektren von 1.3-Dibrom-(a) und 1-Jod-5.5-dimethylhydantoin(b) (Beckman IR10)

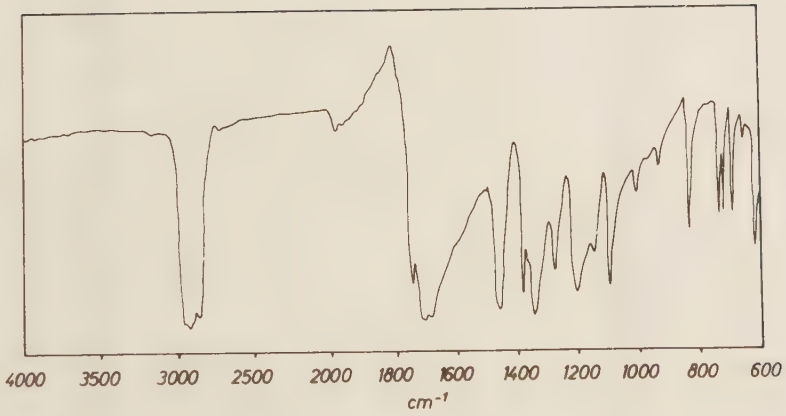
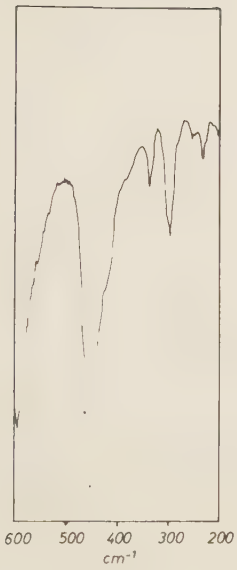
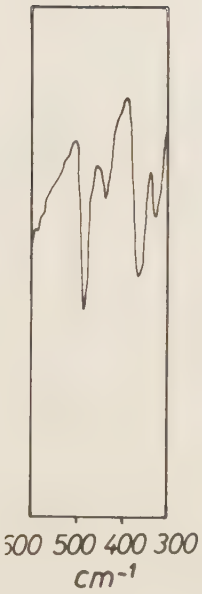


Abb. 14: IR-Spektrum von 1.3-Dijod-5.5-dimethylhydantoin(Beckman IR10)



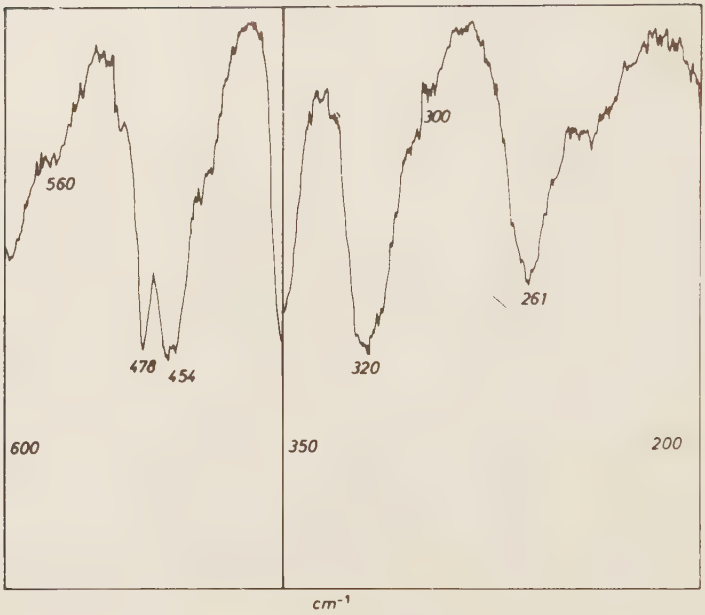
a



b

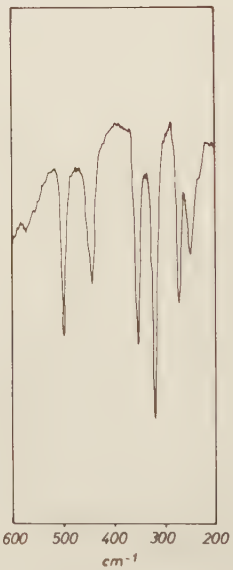
c

Abb.15: IR-Spektren von 5.5-Dimethylhydantoin(a)(Beckman IR12), 1-Chlor-(b) und 1.3-Dichlor-5.5-dimethylhydantoin(c)(Beckman IR10)



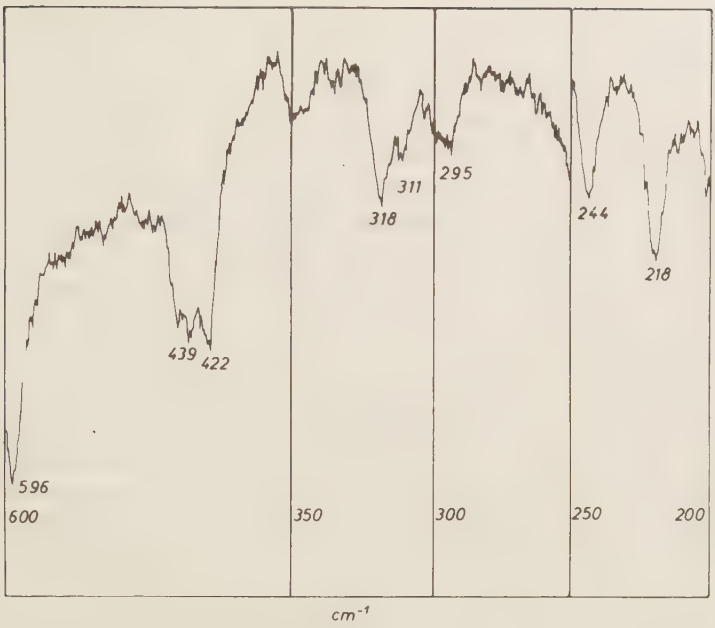
a

b

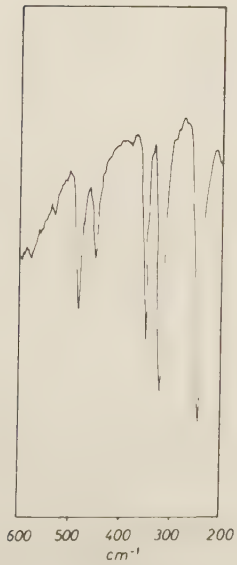


c

Abb.16: IR-Spektren von 1-Brom-(a)(BeckmanIR11), 3-Brom-(b) und 1.3-Dibrom-5.5-dimethylhydantoin(c) (Beckman IR12)



a



b

Abb.17: IR-Spektren von 1-Jod-(a) (Beckman IR11) und 1.3-Dijod-5.5-dimethylhydantoin (b)(Beckman IR12)

Abb. 10-13a zeigen die IR-Spektren von 5.5-Dimethylhydantoin, 1-Chlor-, 3-Chlor-, 1.3-Dichlor-, 1-Brom-, 3-Brom- und 1.3-Dibrom-5.5-dimethylhydantoin als Kaliumbromid-Preßlinge im Bereich 4000-600 cm^{-1}. Lediglich das 3-Chlor-5.5-dimethylhydantoin wird von 4000-300 cm^{-1} abgebildet. Abb. 13b-14 geben die Nujolaufnahmen von 1-Jod- und 1.3-Dijod-5.5-dimethylhydantoin zwischen Natriumchlorid-Fenstern im Bereich 4000-600 cm^{-1} wieder.
Abb. 15-17 stellen die IR-Spektren aller Verbindungen mit Ausnahme des 3-Chlor-5.5-dimethylhydantoins in Nujol zwischen Polyäthylen von 600-300 bzw. 600-200 cm^{-1} dar.
Über die Zuordnung der IR-Absorptionsbanden des 5.5-Dimethylhydantoins ist in der Literatur nichts bekannt.
Die Substitution am Stickstoff in 1- oder 3-Stellung konnte neben chemischen Untersuchungen auch durch Kernresonanzmessungen sichergestellt werden(10). Im IR-Spektrum der 1- und 3-Halogenverbindungen ergeben sich kaum Unterschiede im Bereich 4000-600 cm^{-1}.
Im Bereich unterhalb von 600 cm^{-1} bleibt die starke Absorption des Dimethylhydantoins bei 455 cm^{-1} bei allen Halogenderivaten in der Lage fast unverändert erhalten:

1-Chlor-,	3-Chlor-,	1.3-Dichlor-,	1-Brom-5.5-DMH,
435	440	440	450 cm^{-1}
3-Brom-,	1.3-Dibrom-,	1-Jod-,	1.3-Dijod-5.5-DMH
445	445	440	450 cm^{-1}.

Die Banden bei 340 und 300 cm^{-1} finden sich bei den halogenierten Produkten bei 350 und 320 cm^{-1} und verändern ebenfalls nur geringfügig ihre Position. Durch Vergleich der in sämtlichen Spektren im Bereich 600-300 cm^{-1} neu auftretenden Absorptionen ergibt sich folgende mögliche Zuordnung der N-Halogen-Valenzschwingungen:

1-Chlor-,	3-Chlor-,	1.3-Dichlor-,	1-Brom-5.5-DMH,
485	480	524, 490	478 cm^{-1}
3-Brom-,	1.3-Dibrom-,	1-Jod-,	1.3-Dijod-5.5-DMH
455	495, 445	422	480 cm^{-1}.

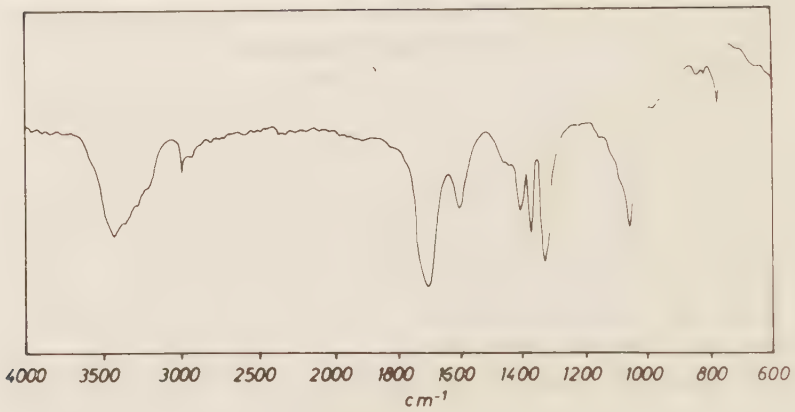
Dazu sollen noch folgende Bemerkungen gemacht werden:
Die Spektren des 1-Chlor-(15b) und 3-Chlor-5.5-dimethyl-

hydantoins(11a) zeigen zwei neue Absorptionen bei 485 cm^{-1} bzw. 480 cm^{-1}, die als NCl-Valenzschwingungen angesehen werden können. Der geringfügige Unterschied in der Bandenlage zeigt, daß trotz der verschiedenen Umgebung des Stickstoffs in beiden Verbindungen die NCl-Bindung etwa gleichwertig ist. Wenn man nun zum Spektrum des an beiden Stickstoffatomen chlorierten 1.3-Dichlor-5.5-dimethylhydantoins(15c) übergeht, so beobachtet man neben zwei neuen starken Absorptionen bei 524 cm^{-1} und 393 cm^{-1} nur eine Schulter bei 490 cm^{-1}. Es wurde zunächst erwogen, die beiden intensiven Banden den NCl-Schwingungen zuzuordnen. Das würde bedeuten, daß bei vollständiger Chlorierung der Verbindung eine starke Verschiedenheit der N1- und N3-Position entsteht. Da nun aber eine entsprechende Aufspaltung bei den analogen 1-Brom-, 3-Brom- und 1.3-Dibromverbindungen nicht zu finden ist, wird neben der Absorption bei 524 cm^{-1} die Schulter bei 490 cm^{-1} der NCl-Schwingung zugerechnet.
Im Spektrum des 1.3-Dibrom-5.5-dimethylhydantoins(16c) tritt nur eine neue Absorption bei 495 cm^{-1} auf, durch Vergleich mit den Spektren der übrigen N-Brom-dimethylhydantoine wird geschlossen, daß die zweite Absorption mit der bei 445 cm^{-1} zusammenfällt.
Auch das Spektrum des 1.3-Dijod-dimethylhydantoins(17b) zeigt nur eine neue Absorption bei 480 cm^{-1}. Da hier zum Vergleich nur noch das Spektrum der 1-Jod-Verbindung vorliegt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, mit welcher Bande sich die zweite zu erwartende NJ-Schwingung überdeckt.

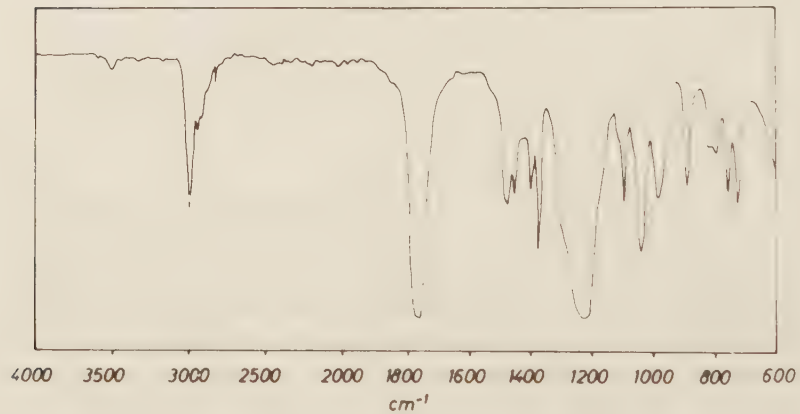
1.2.10. Die IR-Spektren von Urethan, N,N-Dichlor-urethan und N,N-Dibrom-urethan

Abb.18-19 zeigen die IR-Spektren von Urethan als Kaliumbromid-Preßling und von Dichlor- und Dibromurethan als Filme zwischen Natriumchlorid-Platten im Bereich 4000-500 cm^{-1}.
Abb.20-21 geben die Spektren derselben Verbindungen als Nujolsuspensionen zwischen Polyäthylen im Bereich 600-

300 cm^{-1} wieder.



a



b

Abb.18: IR-Spektren von $H_2NCOOC_2H_5$(a) und $Cl_2NCOOC_2H_5$(b) (Beckman IR10)

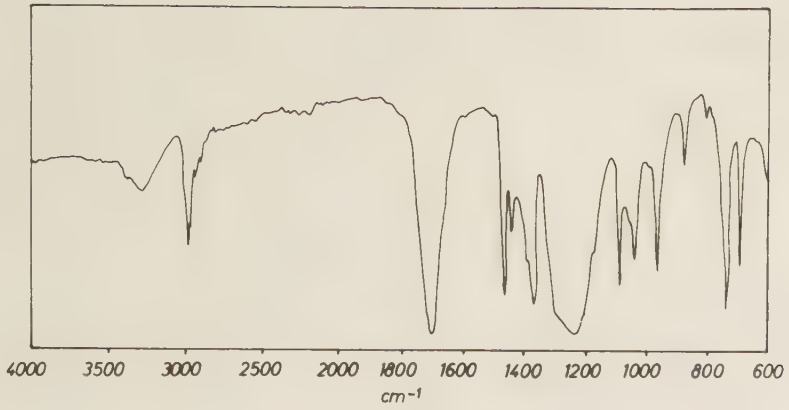


Abb.19: IR-Spektrum von $Br_2NCOOC_2H_5$ (Beckman IR10)

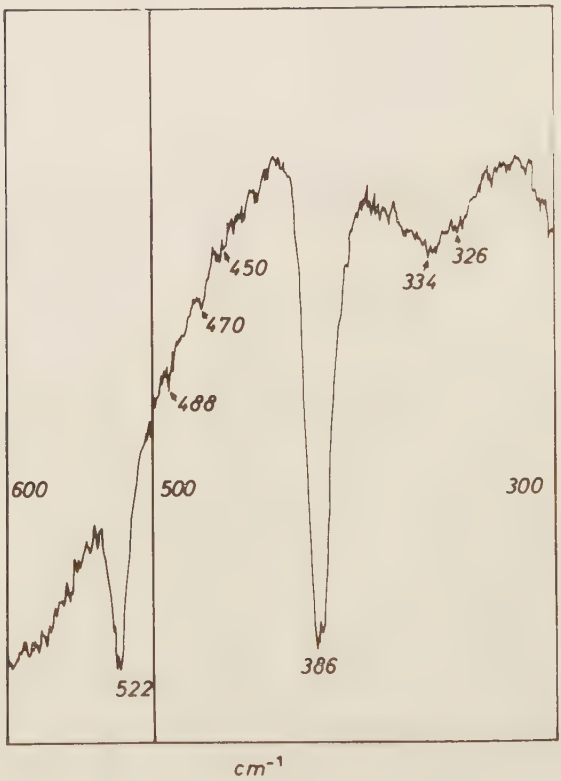


Abb.20: IR-Spektrum von $H_2NCOOC_2H_5$ (Beckman IR11)

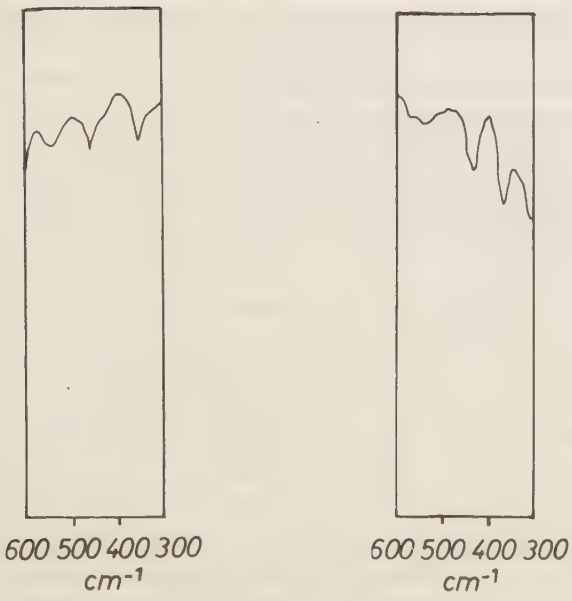


Abb.21: IR-Spektren von $Cl_2NCOOC_2H_5$(a) und $Br_2NCOOC_2H_5$(b) (Beckman IR10)

Das IR-Spektrum des Urethans ist in verschiedenen Lösungsmitteln(z.B. $CHCl_3$, CCl_4) und auch als Kaliumbromid-Preßling in der Literatur(11,12) abgebildet und teilweise zugeordnet worden. Dabei ergeben sich erhebliche Unterschiede in der Lage der Absorptionen, je nachdem ob Urethan gelöst oder fest spektroskopiert wurde. Diese Unterschiede sind auf die sich in Lösung und im Festzustand verschieden stark auswirkenden Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. Es ist beispielsweise im Kaliumbromid-Preßling im Bereich 600-300 cm^{-1} nur eine starke Absorption zu beobachten, die sich über den gesamten Meßbereich hinzieht und kaum aufgespalten ist. Nimmt man dagegen den Bereich in Nujolsuspension auf, so ergeben sich zwei klare Absorptionen bei 522 cm^{-1} und 386 cm^{-1}. Da nun die halogenierten Urethane in

diesem Gebiet als Nujolsuspensionen spektroskopiert wurden, wird hier auch das Nujolspektrum des Urethans zum Vergleich herangezogen.
In Tabelle 3 sind die Frequenzen des Urethans aufgeführt, die zugeordnet werden konnten(11,12).

Tab.3: Die Absorptionsbandenzuordnung von Urethan

Wellenzahl(cm^{-1})	Zuordnung
3401	
3300	v-NH
1686	v-CO
1718-1683	v-CO
1614	d-NH
1340	v_{as}-COC
1078	v_{s}-COC

Es fällt auf, daß im NH-Valenzbereich von den Autoren in (11) nur zwei Absorptionen als NH-Schwingungen fixiert worden sind, obwohl in dem in (11) abgebildeten Kaliumbromid-Spektrum des Urethans, wie auch hier, noch mehr NH-Banden auftreten.
Diese NH-Valenzabsorptionen treten in den Spektren der halogenierten Verbindungen naturgemäß nicht mehr auf, auch die NH-Deformationsschwingung bei 1614 cm^{-1} ist verschwunden.
Die interessantesten Veränderungen ergeben sich im Bereich 600-300 cm^{-1}. Zu der unterschiedlichen Qualität der Spektren in diesem Gebiet muß bemerkt werden, daß die Aufnahme des Urethans auf dem Beckman IR11-Gerät erfolgte, die Aufnahme der N-Halogenverbindungen dagegen auf dem Beckman IR10-Gerät. Das Vermessen der als Öle vorliegenden Halogenderivate war auf Grund des vorliegenden Küvettenmaterials recht schwierig. Es konnte die für die Interpretation der Spektren optimale Verstärkung der Absorptionsbanden nicht erreicht werden, was bei der Aufnahme des Urethanspektrums keine Schwierigkeit darstellte.
Die im Urethan bei 522 cm^{-1} auftretende Absorption findet sich in den Spektren der N-Halogen-urethane nur noch relativ

schwach bei etwa 540 cm^{-1}, die bei 386 cm^{-1} wird in den halogenierten Verbindungen bei 350 bzw. 360 cm^{-1} gefunden. Im Spektrum des N,N-Dibrom-urethans lassen sich mit ziemlicher Sicherheit die einzig neu auftauchenden Absorptionen bei 430 und 310 cm^{-1} den NBr-Valenzschwingungen zuordnen. Das Spektrum des N,N-Dichlor-urethans zeigt dagegen nur eine neue Absorption bei 460 cm^{-1}. Man kann annehmen, daß die symmetrische NCl-Valenzschwingung unter der Bande von 350 cm^{-1} liegt.

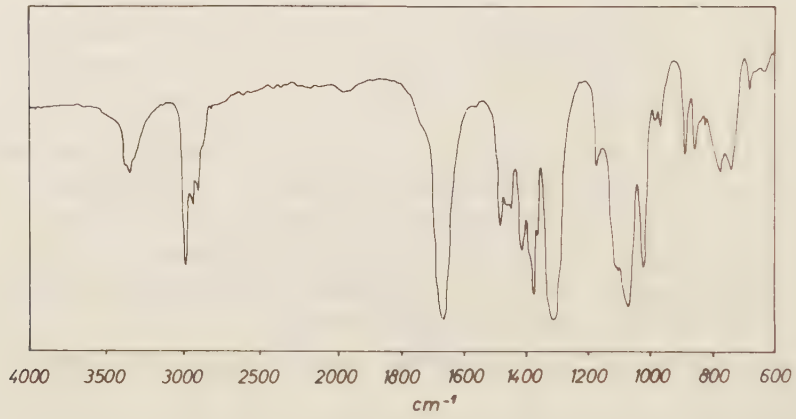
1.2.11. Die IR-Spektren von Imidokohlensäurediäthylester, N-Chlor-, N-Brom- und N-Jod-imidokohlensäurediäthylester

Um die ungefähre Lage der NCl-Valenzschwingung im Spektrum des N-Chlor-imidokohlensäurediäthylesters zu ermitteln, wurde eine Näherungsrechnung durchgeführt. Die Berechnung erfolgte nach der F,G-Matrix-Methode von Wilson.
Um allzu großen rechnerischen Aufwand zu vermeiden, wurden folgende Vereinfachungen vorgenommen:
1) Reduktion des 19-Massensystems auf ein 3-Massenmodell (C,N,Cl).
2) Vernachlässigung aller Kraftkonstanten bis auf die NCl- und die CN-Valenzkraftkonstante.
Die Kraftkonstante f_{CN} wurde wegen der sp^2-Bastardisierung des Stickstoffs als doppelt so groß wie die des Trimethylamins angenommen(13): f_{CN}= 2x 4,7= 9,4 mdyn/Å. Als NCl-Valenzkraftkonstante wurde die des Stickstofftrichlorids f_{NCl}= 2,7 mdyn/Å(14) verwendet.
Der CNCl-Winkel wurde wegen der sp^2-Hybridisierung am Stickstoff zu 120° festgesetzt.
Die G- und F-Matrixelemente für dieses Modell sind in (15) tabelliert. Sie lauten:

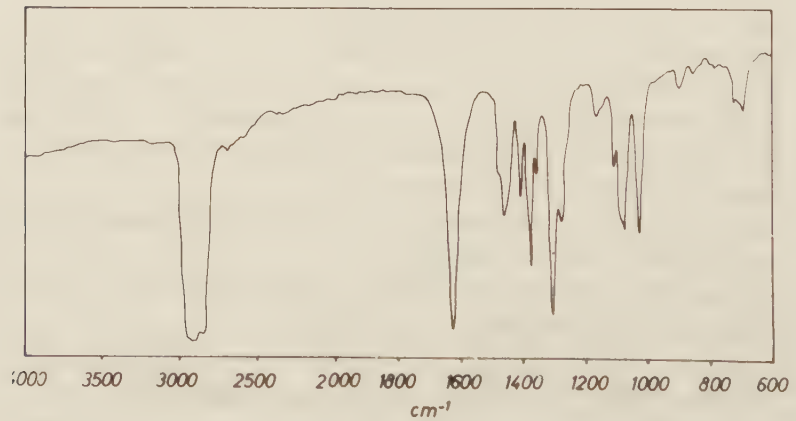
$G_{11} = \mu_C + \mu_N = 0{,}155$ $\qquad$ $F_{11} = f_{CN} = 9{,}4$
$G_{22} = \mu_N + \mu_{Cl} = 0{,}099$ $\qquad$ $F_{22} = f_{NCl} = 2{,}7$
$G_{12} = \mu_N \cos 120^\circ = -0{,}036$

Daraus ergibt sich eine Säkulargleichung 2.Grades. Nach Lösung der Gleichung ergeben sich folgende Wellenzahlen für

den N-Chlor-imidokohlensäurediäthylester:
ν-NCl = 638 cm^{-1}
ν-CN = 1587 cm^{-1}.
Abb. 22-23 zeigen die IR-Spektren von Imidokohlensäurediäthylester als Film und die von N-Chlor-, N-Brom- und N-Jodimidokohlensäurediäthylester in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten im Bereich 4000-600 cm^{-1}.
Abb. 24 zeigt die IR-Spektren derselben Verbindungen in Nujol zwischen Polyäthylenplatten von 600-300 cm^{-1}.

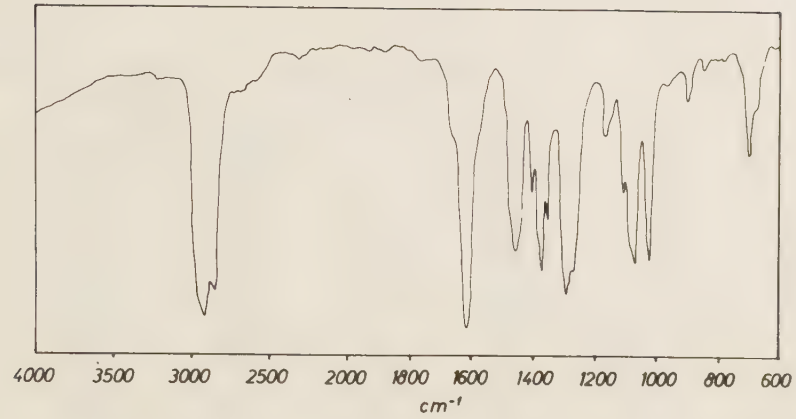


a

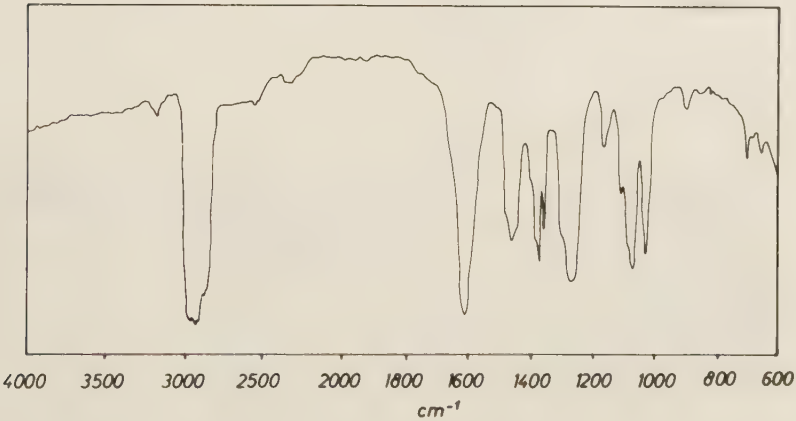


b

Abb.22: IR-Spektren von $HNC(OC_2H_5)_2$(a) und $ClNC(OC_2H_5)_2$(b) (Beckman IR10)



a



b

Abb.23: IR-Spektren von $BrNC(OC_2H_5)_2$(a) und $JNC(OC_2H_5)_2$(b) (Beckman IR10)

Abb.24: IR-Spektren von $HNC(OC_2H_5)_2$(a), $ClNC(OC_2H_5)_2$(b), $BrNC(OC_2H_5)_2$ (c),und $JNC(OC_2H_5)_2$(d) (Beckman IR10)

Die Zuordnung der Absorptionsbanden des Imidokohlensäurediäthylesters ist teilweise bekannt(16) und wird in Tabelle 4 gezeigt.

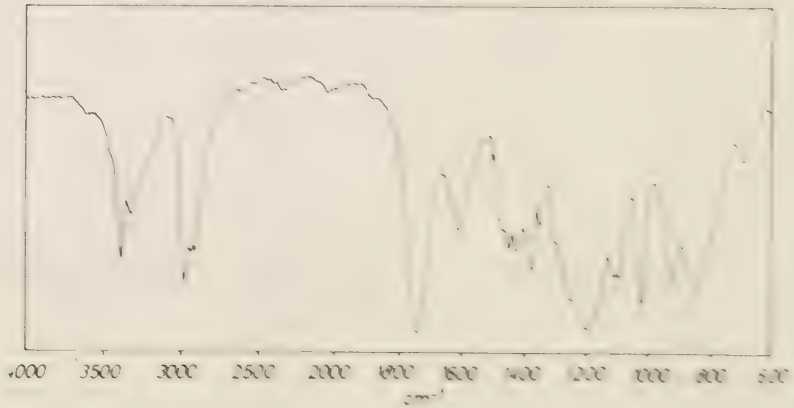
Tab.4: Die Absorptionsbandenzuordnung von Imidokohlensäurediäthylester

Wellenzahl(cm^{-1})	Zuordnung
3454	v-NH
1655	v-CN/CO
1479	
1445	d-CH_2/CH_3
1410	
1373	
1307	v_{as}-CO_2
1167	
1112	"out-of-plane-" Schwingung
1066	v_{as}-OCC
1018	v_s-OCC
883	v_s-CO_2
850	r-CH_2
733	d-OCN/OCO

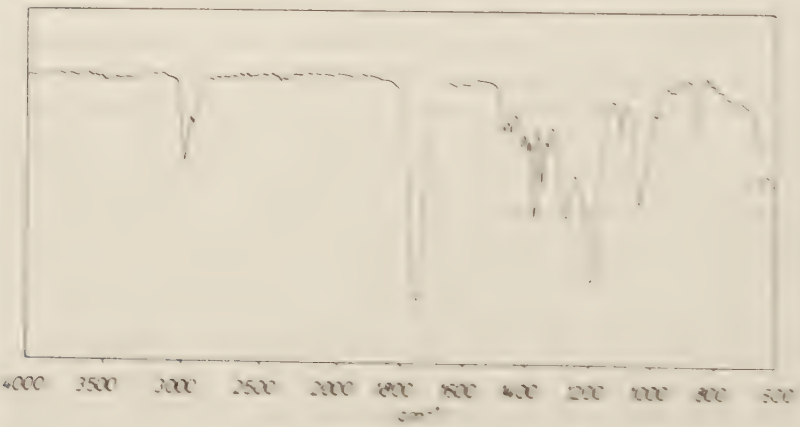
Bei allen drei N-Halogenverbindungen ist erwartungsgemäß die NH-Valenzschwingung des Imidokohlensäurediäthylesters verschwunden. Im Bereich der N-Halogen-Valenzschwingungen können sicherlich die bei allen halogenierten Verbindungen bei etwa 580, 420 und 350 cm^{-1} auftretenden Absorptionen wegen ihrer relativ konstanten Lage anderen Molekülschwingungen als den N-Halogen-Schwingungen zugerechnet werden. Im Spektrum des Chlorimidokohlensäurediäthylesters(24b) kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob die Bande bei 560 oder 535 cm^{-1} als NCl-Valenzfrequenz betrachtet werden kann; in den Spektren des Brom-(24c) und Jodimidokohlensäurediäthylesters(24d) lassen sich die Absorptionen bei 510 und 475 cm^{-1} der NBr- bzw. NJ-Valenzschwingung zuordnen.

1.2.12. Die IR-Spektren von Glycinäthylester und N,N-Dichlor-glycinäthylester

Abb. 25 stellt die Spektren von Glycinäthylester zwischen Kaliumbromid- und Dichlorglycinäthylester zwischen Natriumchlorid-Platten im Bereich 4000-600 cm^{-1} dar.
Abb. 26 ist eine Wiedergabe der Nujolspektren beider Substanzen zwischen Polyäthylen von 600-300 cm^{-1}.



a

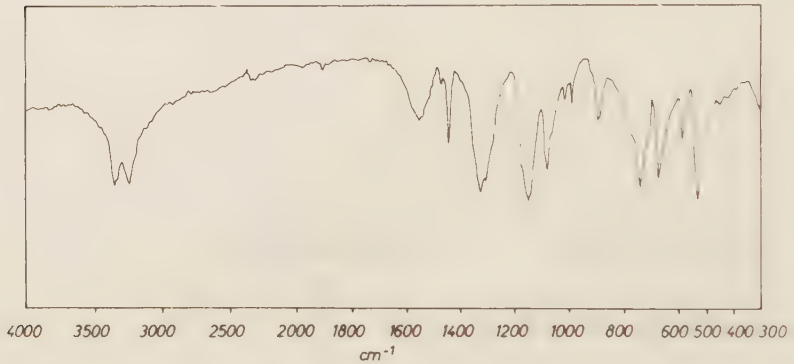


b

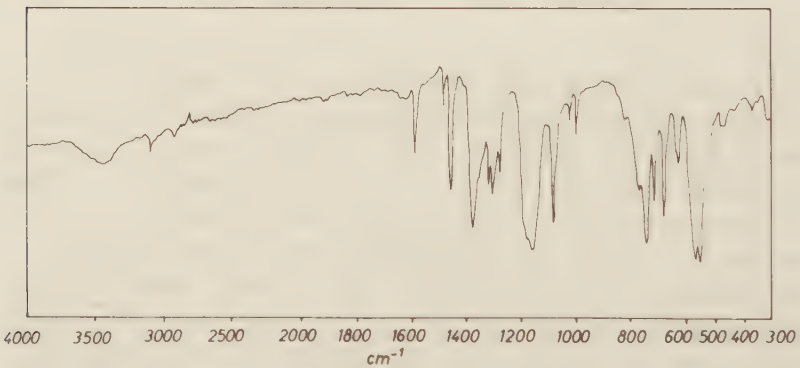
Abb.25: IR-Spektren von $H_2NCH_2COOC_2H_5$ (a) und $Cl_2NCH_2COOC_2H_5$ (b) (Beckman IR10)

1.2.13. Die IR-Spektren von Benzolsulfonamid, N,N-Dichlor-benzolsulfonamid und N,N-Dibrombenzolsulfonamid

Abb. 27-28 stellen die IR-Absorptionsspektren von Benzolsulfonamid, N-Dichlor-benzolsulfonamid und N-Dibrom-benzolsulfonamid als Kaliumbromid-Preßlinge von 4000-300 cm^{-1} dar.
Die Zuordnung der Absorptionsbanden von Benzolsulfonamid ist zum Teil bekannt und wird in Tabelle 5 gezeigt(17,18).



a



b

Abb.27: IR-Spektren von $C_6H_5SO_2NH_2$(a) und $C_6H_5SO_2NCl_2$(b) (Beckman IR10)

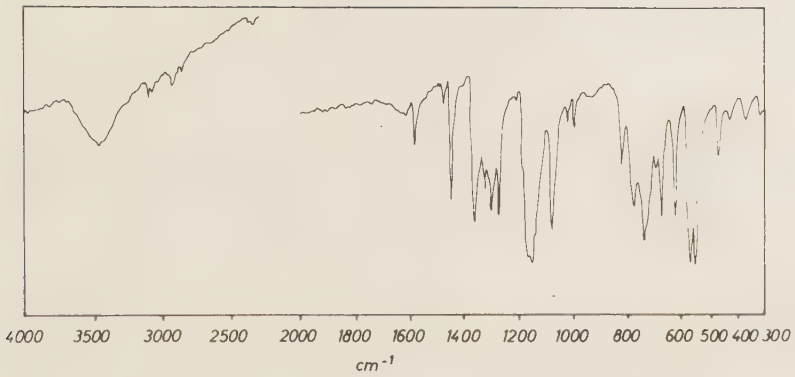


Abb.28: IR-Spektrum von $C_6H_5SO_2NBr_2$ (Beckman IR10)

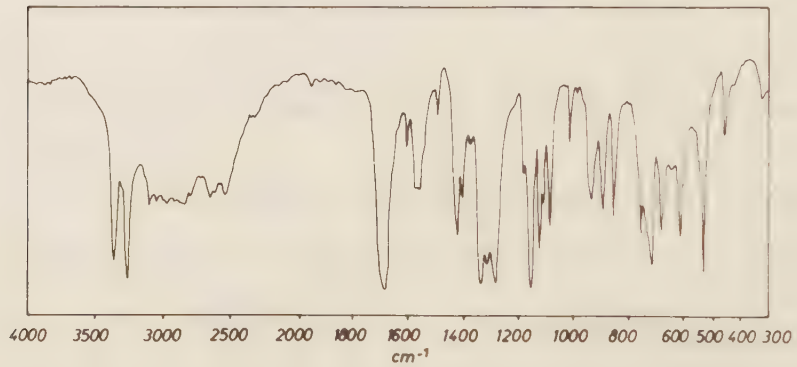
Tab.5: Die Absorptionsbandenzuordnung von Benzolsulfonamid

Wellenzahl(cm^{-1})	Zuordnung
3360	v-NH
3265	
1337	v_{as}-SO_2
1161	v_s-SO_2
908	v-SN
593	d-SO_2

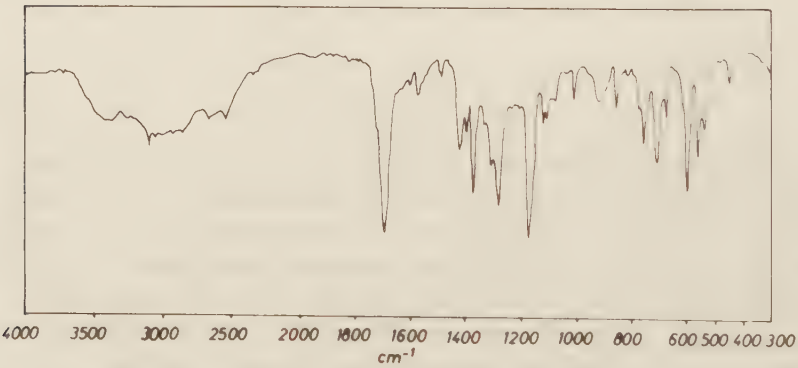
Die NH-Absorptionsbanden bei 3360 und 3265 cm^{-1} treten in den Spektren der halogenierten Verbindungen nicht mehr auf. Im Bereich 650-300 cm^{-1} ergeben sich zwischen den Spektren der N-Dichlor- und N-Dibromverbindungen fast keine Unterschiede. Oberhalb von 650 cm^{-1} können möglicherweise die bei 710 bzw. 695 cm^{-1} auftretenden neuen Absorptionen als eine NCl- bzw. NBr-Valenzschwingung gedeutet werden.

1.2.14. Die IR-Spektren von p-Sulfamidbenzoesäure und p-Dichlor-sulfamidbenzoesäure

Abb. 29 stellt eine Wiedergabe der Kaliumbromid-Spektren der p-Sulfamidbenzoesäure und der p-Dichlor-sulfamidbenzoesäure dar.
Leider ist nichts über die Zuordnung der Absorptionsbanden im IR-Spektrum der p-Sulfamidbenzoesäure bekannt.



a



b

Abb.29: IR-Spektren von p-HOOC-$C_6H_4SO_2NH_2$(a) und p-HOOC-C_6H_4-SO_2NCl_2(b)(Beckman IR10)

Der Vergleich der Spektren ergibt , daß die NH-Valenzschwingungen bei 3360 und 3260 cm^{-1} der NH_2-Gruppe im chlorierten Produkt nicht mehr auftreten. Im Bereich der NCl-Valenzschwingungen tritt nur eine neue Absorption bei 565 cm^{-1} auf.

1.2.15. Vergleichende Diskussion der Absorptionsfrequenzen von Stickstoff-Chlor-Valenzschwingungen bekannter Stickstoff-Chlor-Verbindungen

In Tabelle 7 sind sämtliche bisher bekannten Stickstoff-Chlor-Valenzfrequenzen zusammengestellt.
Bei einer vergleichenden Diskussion der NCl-Valenzfrequenzen muß man gemäß dem allgemein gültigen Zusammenhang

$$|G \cdot F| - |E \cdot \lambda| = 0$$

die Abhängigkeit der Frequenzlage von der G- und F-Matrix des Moleküls berücksichtigen. Dabei ist die Wellenlänge λ mit der Wellenzahl ν durch die Beziehung $\lambda = 5{,}891\ 10^{-7} \nu^2$ verknüpft.(Hier wird aus Gründen der Vereinfachung meistens von Frequenzen gesprochen, wenn Wellenzahlen gemeint sind.)
In die G-Matrix gehen Massen, Valenzwinkel und Kernabstände, in die F-Matrix Kraftkonstanten und Kernabstände ein.Für ein 2-Massenmodell, bei dem keine Schwingungskopplungen bedacht werden müssen, geht die obige Gleichung in die einfache Beziehung

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

über.
Bei der vergleichenden Betrachtung der NCl-Frequenzen wäre es nun am sinnvollsten, die NCl-Valenzkraftkonstanten zugrundezulegen, da diese ja ein direktes Maß für die Bindungsordnung darstellen. Die Konstanten sind aber nur bei einigen Verbindungen bekannt und in Tabelle 6 aufgeführt.
Weiterhin wäre es wünschenswert, wenn unter diesen Verbindungen eine mit einer Einfachbindungskraftkonstanten als Bezugspunkt für die weitere Diskussion gewählt werden könnte. Nach der Siebert-Regel(13)

$$f_{xy} = 7{,}2 \frac{z_x \cdot z_y}{n_x^3 \cdot n_y^3}$$

(z = Kernladungszahl, n = Hauptquantenzahl)
läßt sich für die Einfachbindung die Kraftkonstante zu

Tab.6: NCl-Valenzkraftkonstanten

Molekül	f_{NCl} (mdyn/Å)	Lit.
NH_2Cl	3,06	20
NF_2Cl	4,42	21
	5,34 n. Herranz	72
	3,97 n. Torkington	
$NFCl_2$	4,62 n. Herranz	72
	3,91 n. Torkington	
NCl_3	2,7	14
	4,10 n. Herranz	72
	2,89 n. Torkington	
NCl	4,00	19
NOCl	1,27	22
ClNSO cis	2,64	71
trans	3,64	
$NClO_3^{2-}$	8,81	28

3,9 mdyn/A abschätzen.

Am Beispiel der einfachsten Stickstoff-Chlor-Verbindung, dem Stickstofftrichlorid, (14) kann nun aber gezeigt werden, daß die sowohl nach der Siebert- als auch nach der Badger-Regel(23)

$$f \cdot \left(\frac{r-d}{a-d}\right)^3 = 1$$

(r = Bindungslänge; a,d = tabellierte Konstanten) erhaltenen Werte für die NCl-Einfachbindungskraftkonstante zu hoch liegen. Bei Einführung des Goubeauschen Korrekturglieds $-\frac{6}{c+6}$ (c = Summe der freien Elektronenpaare beider Bindungspartner) für die Siebert-Regel ergeben sich zu niedrige Werte.

Da sich nun mit Hilfe dieser Regeln keine NCl-Standardkraftkonstante angeben läßt und auch zu wenige NCl-Kraftkonstanten bekannt sind, wird es vorgezogen, als Bezugspunkt für die unterschiedliche Lage der NCl-Absorptionsfrequenzen eine Standardfrequenz zu wählen, die etwa bei einem Mittelwert

Tab.7: Absorptionsfrequenzen (cm^{-1}) der Stickstoff-Chlor-Valenzschwingungen bekannter Stickstoff-Chlor-Verbindungen

Molekül	Zustand	Bastard. am N	v-NCl	Lit.
$(CH_3)_2NCl$	gas	sp^3	600	1
$(C_2H_5)_2NCl$	fl	sp^3	622	24
$(C_4H_9)_2NCl$	fl	sp^3	635	24
N,N'-Dichlor-piperazin	fl	sp^3	610(a) 679(e)	24
N,N'-Dichlor-2-methyl-piperazin	fl	sp^3	615(a) 670(e)	24
N-Chlor-piperidin	fl	sp^3	609(a) 679(e)	24
N-Chlor-2-methyl-piperidin	fl	sp^3	606(a) 664(e)	24
N-Chlor-2.6-di-methyl-piperidin	fl	sp^3	608(a) 659(e)	24
NH_4NHClO	krist	sp^2	1180	26
NH_4NHClO_2	krist	sp^2	1185	26
NH_4NHClO_3	krist	sp^2	1260	26
Na_2NClO_3	krist	sp^2	1273	27
K_2NClO_3	krist	sp^2	1267 1256	27 28
Cs_2NClO_3	krist	sp^2	1243	28
$BaNClO_3$	krist	sp^2	1281	29
$SrNClO_3$	krist	sp^2	1301	29
Ag_2NClO_3	krist	sp^2	1040, 1005, 978	27
$KNHClO_3$	krist	sp^2	850	25
N-Perchloryl-piperidin	fl	sp^2	990(e) 1040(a)	30

Molekül	Zustand	Bastard. am N	ν-NCl	Lit.
N-Perchloryl-4-methyl-piperidin	Lös.	sp^2	960(e) 1040(a)	30
N-Perchloryl-3-methyl-piperidin	Lös.	sp^2	955(e) 1000(a)	30
N-Perchloryl-pyrrolidin	fl	sp^2	1005	30
N-Perchloryl-di-n-butylamin	Lös.	sp^2	1000	30
N-Perchloryl-di-n-propylamin	Lös.	sp^2	1005	30
N-Perchloryl-diäthylamin	fl	sp^2	995	30
N-Perchloryl-dimethylamin	Lös.	sp^2	1000	30
$(CH_3)_6Si_2NCl$		sp^2	638	31
FNNCl	gas	sp^2	670	32
OCNCl	gas	sp^2	710	33
OSNCl	gas	sp^2	676	34
$ClNSF_2$	gas	sp^2	644,5	35
$N_3{}^{35}Cl$	gas	sp^2	724	36,19
$N_3{}^{37}Cl$			721	
NCl	gas	sp^2	824	19
KSO_3NHCl	krist	sp^3	665	2
$C_6H_5SO_2NCl_2$	krist	sp^3	710	x
p-HOOC-C_6H_4-SO_2NCl_2	krist	sp^3	565	x
Cl_2NSF_5	gas	sp^3	692	37
$Cl_2NCH_2COOC_2H_5$	fl	sp^3	645	x
NH_2Cl	gas	sp^3	686	20
$NHCl_2$	gas	sp^3	666(A) 687(A)	20
F_2NCl	gas	sp^3	697	38
$FNCl_2$	gas	sp^3	698,692,686 (as) 621,609(s)	39

Molekül	Zustand	Bastard. am N	v-NCl	Lit.
$^{14}NCl_3$	Lös.	sp^3	530(A_1) 643(E)	14
$^{15}NCl_3$	Lös.	sp^3	520(A_1) 627(E)	14
$CH_3CONHCl$	krist	sp^2	593	1
$CH_3CON(CH_3)Cl$	krist	sp^2	483	1
$Cl_2NCOOC_2H_5$	fl	sp^2	460(as) 350(s)	x
$ClNC(OC_2H_5)_2$	krist	sp^2	560 bzw. 535	x
N-Chlor-succinimid	krist	sp^2	530	1
1-Chlor-5.5-dimethylhydantoin	krist	sp^2	485	x
3-Chlor-5.5-dimethylhydantoin	krist	sp^2	480	x
1.3-Dichlor-5.5-dimethylhydantoin	krist	sp^2	524,490	x
N-Chlor-aziridin	gas	sp^3	560	40
ONCl	gas	sp^2	596	41
	krist		491	42
O_2NCl	gas	sp^2	651	43
Cl_3VNCl	krist	sp	500	44

x = Eigene Messung

aller zugeordneten Frequenzen liegt. Deshalb wird das Dimethylchloramin mit v-NCl = 600 cm^{-1} den folgenden Betrachtungen zugrundegelegt.

Für die Abweichungen der übrigen NCl-Absorptionen von diesem Standardwert müssen nun neben Masseneffekten solche Einflüsse diskutiert werden, die auf eine Veränderung der Kraftkonstanten hinzielen. Hierzu sind zunächst drei von Goubeau formulierte Effekte anzuführen(45,46,28).

1.) Man kann die Ausbildung einer Doppelbindung zwischen 2 Atomen annehmen, wenn

a) die Summe der Elektronegativitäten beider Bindungspartner mindestens 5 beträgt,
b) die Differenz der Paulingschen Elektronegativitäten beider Partner möglichst gering ist und
c) beide Atome einen Elektronenmangel aufweisen.
Die ersten beiden Bedingungen sind bei den Chloraminen klar erfüllt. Die dritte kann wegen des Elektronenoktetts am Chlor nur dann erfüllt sein, wenn man die freien d-Orbitale des Chlors in Rechnung stellt. Dann ist dieser Regel entsprechend die Ausbildung einer p_π- d_π-Doppelbindung zwischen Stickstoff und Chlor möglich, damit verbunden ist die Erhöhung der NCl-Valenzkraftkonstanten.
2.) Der abstoßenden Wirkung, die die freien Elektronenpaare am Stickstoff und Chlor aufeinander ausüben, kann durch Einführung elektronegativer Gruppen am Stickstoff entgegengewirkt werden. Damit wird gleichfalls eine Stärkung der NCl-Bindung erreicht. Insgesamt erhöhen sich bei einer Vergrößerung der Summe der Elektronegativitäten der Bindungspartner am Stickstoff alle Kraftkonstanten der im Molekül vorliegenden Bindungen. Dieser Effekt wird von Goubeau als induktiver Effekt gekennzeichnet.
Dieser Effekt findet beispielsweise eine Bestätigung in der Abnahme der Valenzkraftkonstanten sowohl der NCl- wie auch der NF-Schwingungen in der Folge
$NF_3 > NF_2Cl > NFCl_2 > NCl_3$ (72).
3.) Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß durch die abstoßende Wirkung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs und Chlors aufeinander eine Erniedrigung der NCl-Valenzkraftkonstanten eintreten kann. Goubeau führt deshalb für die Siebert-Regel das Korrekturglied $-\frac{c}{c_1+c}-$ ein.
Einen vierten wichtigen Einfluß auf die Kraftkonstante der NCl-Bindung übt der Hybridisierungszustand des Stickstoffs aus. Von E.Lippert und H.Prigge(47) ist festgestellt worden, daß die Donorfähigkeit der cyclischen Imine bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken in der Reihenfolge
4->5->6->7->3-Ring hin abnimmt.
Es wird angenommen, daß die Größe der Kraftkonstanten der Brückenbindung vom unterschiedlich starken s-Charakter des

freien Elektronenpaares am Stickstoff bestimmt wird. Die Zunahme der Kraftkonstanten zeigt folgenden Gang:

$$s < sp^3 < sp^2 < sp.$$

Diese Ergebnisse lassen sich höchstwahrscheinlich auch auf die NCl-Verbindungen übertragen.

Die bei besonders hohen Wellenzahlen gefundenen Absorptionen der Ionen $NClO^{2-}$ (1180cm^{-1}), $NClO_2^{2-}$ (1185cm^{-1}) und $NClO_3^{2-}$ (1260cm^{-1}) lassen sich recht gut mit Hilfe des Goubeauschen Doppelbindungseffektes erklären. Im Unterschied zu allen weiteren noch zu besprechenden Verbindungen befinden sich hier stark elektronegative Atome, und zwar Sauerstoffatome, am Chlor. Diese verursachen durch ihre elektronenziehende Wirkung einen Elektronenmangel am Chlor, dem durch fast vollständigen Abzug des freien Elektronenpaares am Stickstoff entgegengewirkt wird. Für die NCl-Bindung im $NClO_3^{2-}$-Ion bestimmte Goubeau die Kraftkonstante zu 8,81 mdyn/Å (28). Daraus errechnet sich nach Siebert eine Bindungsordnung von 1,91. Das bedeutet, daß nahezu eine Doppelbindung zwischen Stickstoff und Chlor vorliegt.

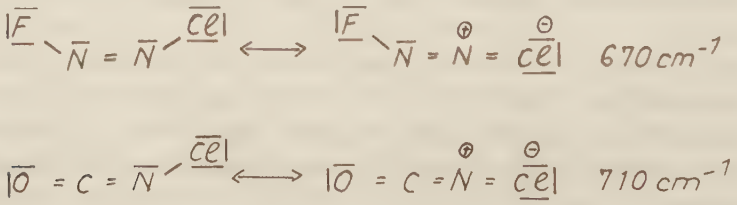
Dazu muß bemerkt werden: Die Bindungsordnung wird durch Vergleich der berechneten Kraftkonstante mit der aus der Siebert-Regel bestimmten Einfachbindungskraftkonstanten erhalten. Da nun diese, wie eingangs diskutiert wurde, zu hoch liegen dürfte, müssen nun die tatsächlichen Werte für die Bindungsordnung wegen der umgekehrten Proportionalität zwischen Bindungsordnung und Einfachbindungskraftkonstanten auch höher liegen als bei dieser Verbindung angegeben. Die auch bei anderen Verbindungen im Folgenden angeführten Bindungsordnungen müssen unter diesem Vorbehalt betrachtet werden.

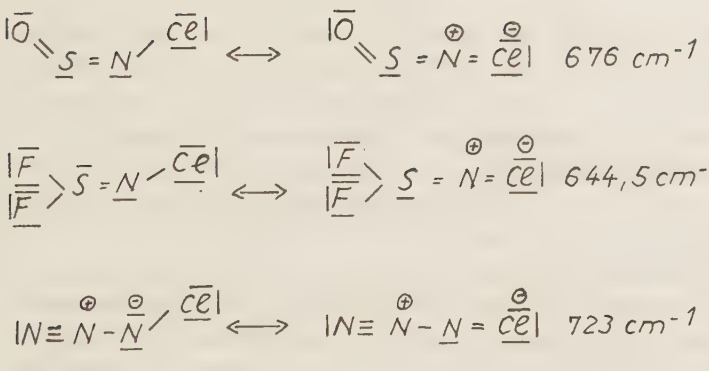
Die Erhöhung der Elektronegativität des Stickstoffs beim Übergang von M_2NClO_3 (M = Alkali) zu Ag_2NClO_3 und schließlich $KNHClO_3$ schlägt sich in einer Abnahme des Doppelbindungscharakters und damit in einer Frequenzerniedrigung nieder: 1260 → 1000 → 850 cm^{-1}. Bei den organischen N-Perchlorylverbindungen wäre nun auf Grund der kovalenten Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung eine noch tiefere NCl-Absorption als im $NHClO_3^-$-Ion zu erwarten. Dies tritt jedoch infolge des

entgegenwirkenden elektronenschiebenden Effekts der Methylengruppen, die eine Erniedrigung der Elektronegativität des Stickstoffs bewirken, nicht ein, so daß die NCl-Valenzschwingungen organischer Perchlorylverbindungen in demselben Bereich wie die des Ag_2NClO_3 gefunden werden.
Im Bereich von 606 bis 679 cm^{-1} liegen die NCl-Valenzschwingungen der Diäthyl- und n-Dibutylchloramine, der Piperidine und Piperazine. Die im Vergleich zum Dimethylchloramin bei höheren Wellenzahlen auftretenden Absorptionen können mit der elektronenschiebenden Wirkung der Methylen- und Methylgruppen in Einklang gebracht werden, die sich in einer Verstärkung der NCl-Bindung auswirkt. Folgender Gang ist zu beobachten:

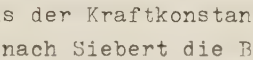
$(CH_3)_2NCl$	600 cm^{-1}
$(C_2H_5)_2NCl$	622 cm^{-1}
$(C_4H_9)_2NCl$	635 cm^{-1}

Die relativ hohe Lage der NCl-Schwingung des Bis-(trimethylsilyl)chloramins bei 638 cm^{-1} kann auch mit der elektronendrückenden Wirkung der Methylgruppen, die die NCl-Bindung in Richtung auf eine p_π-d_π-Doppelbindung verstärkt, begründet werden. In gleicher Weise wirkt sich die sp^2-Rastardisierung des Stickstoffs aus, die wegen der sp^2-Hybridisierung des Trisilylamins wahrscheinlich ist.
Die recht hohen NCl-Absorptionen des Fluorchlordiazins, Chlorisocyanats, Chlorsulfinylamins, N-Chlorschwefeldifluoridimids und Chlorazids sind ebenfalls auf Grund der Möglichkeit der Ausbildung einer p_π-d_π-Doppelbindung zu begreifen. Es lassen sich folgende Mesomerien formulieren:





In Richtung auf die Erhöhung der NCl-Valenzkraftkonstanten wirkt auch die hohe Elektronegativitätensumme der Bindungspartner im Fluorchlordiazin, Chlorisocyanat, Chlorsulfinylamin und N-Chlorschwefeldifluoridimid.
Das bei der UV-Bestrahlung des Chlorazids neben Stickstoff entstehende NCl-Radikal absorbiert bei 824 cm^{-1}. Hier wird der am Stickstoff auftretende Elektronenmangel durch partielle Ausbildung einer p_{π}-p_{π}-Doppelbindung zwischen beiden Partnern unter Abziehung eines Elektronenpaares vom Chlor kompensiert. Aus der Kraftkonstanten f_{NCl}= 4,00 mdyn/Å(19) berechnet sich nach Siebert die Bindungsordnung zu 1,7:



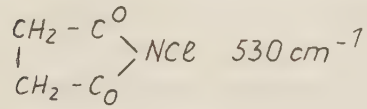
In den Verbindungen KSO_3NHCl, $C_6H_5SO_2NCl_2$, p-HOOC-C_6H_4-SO_2NCl_2 und SF_5NCl_2 ist wegen der elektronegativen SO_3^-, SO_2-, HOOC-C_6H_4-SO_2- und SF_5-Gruppen ein Ansteigen der NCl-Valenzkraftkonstanten auf Grund des induktiven Effekts wahrscheinlich. Im N-Chlor-amidosulfonat und im Pentafluorsulfamyldichloramin wird dies auch durch die beobachteten Absorptionsfrequenzen bei 665 cm^{-1} und 692 cm^{-1} bestätigt. Im Spektrum des N,N-Dichlor-benzolsulfonamids kann nur eine Absorption bei 710 cm^{-1} der NCl-Schwingung klar zugeordnet werden. Der relativ hoch liegende Wert läßt die Vermutung zu, daß es sich um die asymmetrische Valenzschwingung handelt; eine noch höher liegende asymmetrische NCl-Absorption

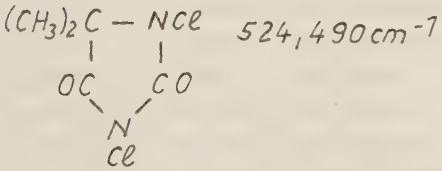
ist schon wegen der großen Masse des Moleküls unwahrscheinlich. Der p-Dichlor-sulfamidbenzoesäure kann ebenfalls nur eine NCl-Schwingung bei 565 cm^{-1} zugerechnet werden. Hier muß entsprechend den eben angeführten Gründen angenommen werden, daß die symmetrische NCl-Schwingung vorliegt.
Die hohe Frequenzlage im N,N-Dichlor-glycinäthylester bei 645 cm^{-1} kann ebenfalls mit dem induktiven Effekt der Estergruppe motiviert werden.
Beim Monochloramin liegt die NCl-Absorptionsfrequenz bei 686 cm^{-1}. Dieser hohe Wert kann zum einen mit den leichten Massen der Wasserstoffatome am Stickstoff, zum anderen, da diese praktisch die Kernladung des Stickstoffs um 2 Einheiten erhöhen, mit deren kontrahierenden Wirkung auf die Bindungselektronen und freien Elektronenpaare des NCl-Systems und damit mit der erhöhten NCl-Valenzkraftkonstanten erklärt werden. Daß sich bei Einführung der schwereren Massen Fluor und/oder Chlor im Dichloramin, Difluorchloramin und Fluordichloramin keine Erniedrigung der NCl-Absorptionsfrequenzen ergibt, hängt wohl mit der Erhöhung der Elektronegativitätensumme der gesamten Bindungspartner zusammen, die in Richtung auf eine Kraftkonstantenerhöhung wirkt. Beide Effekte, d.h. Masseneffekt und induktiver Effekt scheinen etwa gleich stark die Lage der NCl-Absorptionen zu bestimmen, so daß sich bei den genannten Verbindungen keine wesentliche Verschiebung im Vergleich zum Monochloramin ergibt. Im Stickstofftrichlorid wirkt sich die Massenerhöhung stärker aus, wie aus der Lage der Absorptionen bei 530(A_1) und 643(E) cm^{-1} ersehen werden kann.
Beim Übergang von sp^3- zu sp^2-hybridisiertem Stickstoff ist häufig eine Erniedrigung der NCl-Valenzfrequenz zu beobachten. Dies kann auf einen reinen Masseneffekt zurückgeführt werden, da ja der Bindungswinkel in die G-Matrix eingeht, und, wie sich bei Näherungsrechnungen mit gleichen Atommassen und gleichen Kraftkonstanten zeigen läßt, der Übergang von 109^o zu 120^o zu einer starken Frequenzerniedrigung führt. Dieser Masseneffekt zeigt sich bei folgenden Verbindungen:

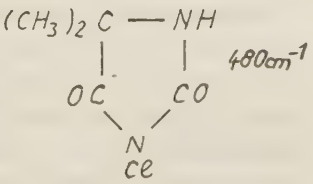
$CH_3CONHCl$	593 cm^{-1}
$CH_3CON(CH_3)Cl$	483 cm^{-1}
$Cl_2NCOOC_2H_5$	460, 350 cm^{-1}
$ClNC(OC_2H_5)_2$	560 bzw. 535 cm^{-1}

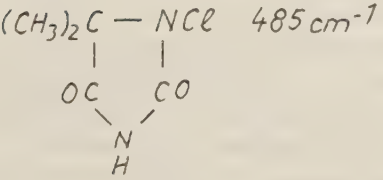
Ebenfalls Masseneffekten können die niedrigen NCl-Absorptionen des NCl-Succinimids, der NCl-Dimethylhydantoine und des NCl-Aziridins zugerechnet werden.

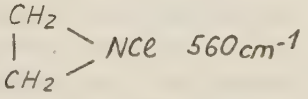
In den acyclischen Verbindungen kann sich der Stickstoff stärker an der NCl-Schwingung beteiligen als in den Verbindungen, in denen der Stickstoff in einen Ring eingebaut ist. Die größere Trägheit, die dem Stickstoff in diesen Verbindungen eingeräumt werden muß, äußert sich in seiner scheinbaren Massenzunahme. Beim N-Chloraziridin dürfte zusätzlich der Lippert-Prigge-Effekt eine Rolle spielen. Danach kommt dem Aziridin die kleinste Kraftkonstante bei der Ausbildung von NH-Brückenbindungen zu. Auf das N-Chloraziridin angewendet würde dies im Vergleich zu den übrigen NCl-Ringverbindungen eine zusätzliche Erniedrigung der Kraftkonstanten der NCl-Bindung erwarten lassen.



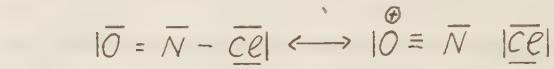








Es sollen nun Nitrosyl- und Nitrylchlorid betrachtet werden. Für das Nitrosylchlorid läßt sich folgende Mesomerie formulieren:



Die starke Beteiligung der ionischen Struktur am Zustand des Moleküls wird durch den langen NCl-Abstand von 1,95 Å (48) bestätigt. Dieser wirkt sich in einer Erniedrigung der NCl-Kraftkonstanten(f_{NCl} = 1,27 mdyn/Å(22)) und der NCl-Absorptionsfrequenz aus. Der Anteil der Ionenstruktur am Gesamtzustand nimmt beim Übergang vom gasförmigen in den festen Aggregatzustand zu, wie aus dem Gang der NCl-Absorption von 565 zu 491 cm^{-1} plausibel wird. Im Nitrylchlorid nimmt durch den Eintritt eines Sauerstoffatoms die Gruppenelektronegativität der NO-Gruppe zu, und dies äußert sich in einer geringeren Polarität der NCl-Bindung, einem kleineren NCl-Abstand von 1,67 Å(49), einer höheren NCl-Kraftkonstanten und damit einer höheren NCl-Valenzfrequenz von 651 cm^{-1}.

Die im IR-Spektrum des Vanadin(V)-trichloridchloramids der NCl-Bindung bei 500 cm^{-1} zugeordnete Absorption erscheint recht niedrig und kann eigentlich nicht verständlich gemacht werden. Möglicherweise geben bei diesem Molekül Masseneffekte und Wechselwirkungskräfte, über die nichts ausgesagt werden kann, den Ausschlag. Mit der aus dem bekannten NCl-Abstand(44) nach Badger berechneten Kraftkonstanten von 5,9 mdyn/Å wird für die NCl-Absorption der Wert 660 cm^{-1} errechnet(1). Auf die Problematik der Badger-Regel, die zu hohe NCl-Kraftkonstantenwerte liefert, wurde aber bereits hingewiesen.

Zum Abschluß dieser Diskussion scheint es berechtigt zu sagen, daß es auf Grund des hier an vielen Beispielen studierten Einflusses, den die Substituenten am Stickstoff auf die G- und F-Matrix eines Moleküls ausüben, in Zukunft möglich ist, bei N-Chlor-Verbindungen, deren NCl-Valenzfrequenzen noch unbekannt sind, deren ungefähre Lage abzuschätzen.

1.2.16. Zusammenfassung der bisher bekannten Stickstoff-Brom- und Stickstoff-Jod-Valenzfrequenzen

In Tab.9 werden die Stickstoff-Brom- bzw. -Jod-Valenzfrequenzen und die der entsprechenden Stickstoff-Chlor-Verbindungen zusammengefaßt.
Bislang sind nur wenige Stickstoff-Brom- und Stickstoff-Jodverbindungen IR-spektroskopisch untersucht worden. Folgende N-Halogenvalenzkraftkonstanten sind bestimmt worden(Tab.8):

Tab.8: N-Br- und N-J-Valenzkraftkonstanten

Molekül		f(mdyn/Å)	Lit
NBr		3,35	19
NOBr		1,13	22
BrNSO	cis	2,46	71
	trans	3,83	
JNSO	cis	1,93	71
	trans	2,66	
$(CH_3)_3N\ J_2$		0,87	50
$NJ_3\ NH_3$		0,81	51
		1,01	

Die nach der Siebert-Regel für die NBr- und NJ-Einfachbindung abgeschätzten Kraftkonstanten liegen bei 3,45 und 2,67 mdyn/Å. Diese Werte dürften ebenfalls wie die nach dieser Regel berechneten NCl-Einfachbindungskraftkonstante zu hoch liegen(14,51).
Die Abnahme der N-Halogenvalenzkraftkonstanten und die Zunahme der Massen erfolgt in der Reihe: Cl, Br, J. Daraus ergibt sich, da das Quadrat der Absorptionsfrequenzen den Kraftkonstanten direkt und den Massen umgekehrt proportional ist, eine niedrigere Lage der NBr- und NJ- als der NCl-Valenzschwingungen.

Tab.9: Absorptionsfrequenzen (cm^{-1}) von Stickstoff-Halogen-Verbindungen

Molekül	v-NCl	v-NBr	v-NJ	Lit.
$(CH_3)_2NX$	600gas	540gas	418krist	1,52
CH_3NX_2	---	---	535krist 390	52
NH_2X	686gas	540Lös	---	20,1
N_3X	721gas 724	687gas	---	19,36
NX	824gas	680gas 691	---	19
ONX	596gas 491krist	542gas 487krist	---	41,42
OSNX	676gas	621fl	588krist	34,53 [1]
KSO_3NHX	665krist	625krist	475krist	2,x
KSO_3NX_2	---	625krist 660	---	x
CH_3CONHX	593krist	560krist	460krist	1,x
CH_3CONX_2	---	555krist 380	---	x
$CH_3CON(CH_3)X$	483fl	400krist	---	1
Succinimid	530krist	480krist	470krist	1
$XNC(OC_2H_5)_2$	560bzw. 535krist	510krist	475krist	x
C_2H_5CONHX	---	550krist	530krist	x
$C_2H_5CONX_2$	---	540krist 390	---	x
1-X-5.5-Dimethylhydantoin	485krist	478krist	422krist	x
3-X-5.5-Dimethylhydantoin	480krist	455krist	---	x
1.3X_2-5.5-Dimethylhydantoin	524krist 490	495krist 445	480krist	x
$X_2NCOOC_2H_5$	460fl 350	430fl 310	---	x

Molekül	v-NCl	v-NBr	v-NJ	Lit.
$C_6H_5SO_2NX_2$	710krist	695krist	---	x

x = Eigene Messungen

1) = In (53) ist zwar keine Zuordnung der NJ-Valenzschwingung getroffen worden. Durch Vergleich der IR-Banden der XNSO-Moleküle in (34) und (53) läßt sich jedoch mit Sicherheit dieser Wert für die NJ-Valenzfrequenz festlegen.

2. Experimenteller Teil

2.1. Versuche zur Darstellung von N-Brom-kaliumimidodisulfonat

Ausgangspunkt der im folgenden zusammengefaßten Versuche war die bereits durchgeführte Reaktion(2):

$NH(SO_3K)_2 + KOH + Br_2 = NBr(SO_3K)_2 + KBr + H_2O$

Dazu wurden 3g Kaliumimidodisulfonat und 2g Ätzkali in 30ml H_2O bei T = -5 bis $-10^{\circ}C$ tropfenweise und unter gutem Rühren mit 2ml Brom in CCl_4 versetzt. Der anfallende Rückstand wurde scharf abgesaugt und mit CCl_4 gewaschen. Der Oxidationswert des Produktes war recht gut. Danach wurde der Br-Gehalt zu 22,47% bestimmt, berechnet wurde 24,05%. (Unter Oxidationswert wird der Verbrauch an n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung verstanden, durch die das bei Zugabe von KJ und HCl aus dem Reaktionsprodukt freigesetzte Jod reduziert wird).

Der gute Oxidationswert wurde aber auch durch Kaliumbromat verursacht, das in der Substanz vorhanden war. Um die Bromatbildung zu vermeiden, wurde nun versucht, durch Umsetzen stöchiometrischer Mengen von Kaliumimidodisulfonat(2,5g), Ätzkali(0,6g) in verschiedenen Mengen H_2O und Brom(0,6ml) bei variierter Umsetzungsdauer und T = $-5^{\circ}C$ zu einem reineren N-Brom-kaliumimidodisulfonat zu gelangen. Dabei wurde festgestellt, daß sich entweder dasselbe Produkt wie in (2) bildete oder aber, wenn sich kein Bromat gebildet hatte, das Hauptreaktionsprodukt aus $NK(SO_3K)_2 \cdot H_2O$ bestand. Außerdem wurde in beiden Reaktionsprodukten Sulfat nachgewiesen. Eine Trennung der Bestandteile durch Behandeln mit wenig kaltem Wasser, wobei sich eine unterschiedliche Löslichkeit der Bestandteile hätte günstig auswirken können, führte zu keinem Erfolg.

2.2. Tabelle über die Versuche zur Darstellung von N-Jod-kaliumimidodisulfonat

Gewünschte Umsetzung	Durchführung	T(°C)	Ergebnis
$NH(SO_3K)_2 + J_2 + KOH = NJ(SO_3K)_2 + KJ + H_2O$	2,5g $NH(SO_3K)_2$, 0,6g KOH in 20 ml H_2O wurden mit 2,5g J_2 in Äther versetzt. Etwa die halbe Jodmenge wurde von der wäßr. Phase aufgenommen.	0	Ausgefallenes farbloses Produkt hatte praktisch keinen Oxidationswert.
$NH(SO_3K)_2 + J_2 + 2\ KOH = NJ(SO_3K)_2 + KJ + KOH + H_2O$	2,5g $NH(SO_3K)_2$, 1,2g KOH in 20 ml H_2O wurden mit 2,5g J_2 in Äther versetzt.	0	Ausgefallenes farbloses Produkt hatte praktisch keinen Oxidationswert. Aus der Lösung mit C_2H_5OH gefälltes farbloses Produkt bestand aus $NK(SO_3K)_2$ und KJO_3.
		-5	Ausgefallenes Produkt hatte praktisch keinen Oxidationswert.
$NK(SO_3K)_2 + J_2 + KOH = NJ(SO_3K)_2 + KJ + KOH$	3g $NK(SO_3K)_2 \cdot H_2O$, 1,2g KOH in 30 ml H_2O wurden mit 2,5g J_2 in Äther versetzt.	-10	Farbloser Rückstand enthielt KJO_3 und $NK(SO_3K)_2$.

Gewünschte Umsetzung	Durchführung	T(°C)	Ergebnis
$NK(SO_3K)_2$ + JCl + KOH = $NJ(SO_3K)_2$ + KCl + KOH	3g $NK(SO_3K)_2 \cdot H_2O$ und 0,6g KOH in 30ml H_2O wurden mit 0,5ml JCl in Äther versetzt.	-10	Farbloser Rückstand hatte praktisch keinen Oxidationswert.
2 $NH(SO_3K)_2$ + 2 J_2 + HgO = $NJ(SO_3K)_2$ + HgJ_2 + H_2O	2,5g $NH(SO_3K)_2$ in 100ml Äther wurden unter ständigem Schütteln portionsweise mit 2,5g J_2 und 1-2g HgO versetzt.	25	Keine Reaktion.
$Hg[N(SO_3K)_2]$ + 2 J_2 = 2 $JN(SO_3K)_2$ + HgJ_2	3,5g $Hg[N(SO_3K)_2]_2$ wurden mit 2,5g J_2 mehrere Stunden in abs. Äther gerührt.	25	Keine Reaktion
		Sdp. d.Äthers	Keine Reaktion.
	3,5g $Hg[N(SO_3K)_2]_2$ wurden in geschm. J_2 eingetragen. Der Rückstand wurde mit Äther gewaschen.	Smp. v. J_2	Keine Reaktion.

2.3. Versuche zur Darstellung von N,N-Dichlor-kalium-amidosulfonat

Gemäß der Gleichung

$NH_2SO_3K + 2\ Cl_2 + H_2O = NCl_2SO_3K + 2\ HCl + H_2O$

wurde unternommen, Kaliumamidosulfonat mit Chlor in wäßriger Lösung umzusetzen. Die bei der Umsetzung entstehende Salzsäure sollte abgepuffert werden.

Dazu wurden jeweils zu der wäßrigen Lösung des Kaliumamidosulfonats 13,6g KH_2PO_4 gegeben und der pH-Wert 7 durch Zusatz

von festem KOH(3-5g) eingestellt. In einer Blindprobe zu jedem Umsatz wurde festgestellt, daß sich der pH-Wert durch die sich bildende Salzsäure nicht ändern würde. In der Versuchsprobe selbst konnte nach der Chlorierung der pH-Wert nicht bestimmt werden, da durch das gelöste Chlor der Farbstoff des Indikatorpapiers zerstört wird.
So wurden bei T = 0,+4,+10 und +25°C 1,35g KSO_3NH_2 in 20, 30,40,50 und 70ml H_2O mit 1,4g Chlor umgesetzt. Das gewünschte Reaktionsprodukt fiel nicht aus.

2.4. Darstellung von N,N-Dibrom-kaliumamidosulfonat

Tabelle über nicht erfolgreiche Versuche

Gewünschte Umsetzung	Durchführung	T(°C)	Ergebnis
NH_2SO_3K + 2 HOBr = NBr_2SO_3K + 2 H_2O	1,5g KSO_3NH_2 und 300ml 0,9 proz. HOBr wurden auf dem Wasserbad i. Ölpumpenvakuum eingeengt.	max.30	Über $CaCl_2$ i. Vakuumexsikkator getrockneter Rückstand hatte praktisch keinen Oxidationswert.
NH_2SO_3K + 2 Br_2 + H_2O = NBr_2SO_3K + 2 HBr + H_2O	1,35g KSO_3NH_2 in 10,20,30ml H_2O wurden tropfenweise mit 1ml Br_2 in CCl_4 versetzt.	0,25	Keine Reaktion.
	1,35g KSO_3NH_2, 13,6g KH_2PO_4, 3-5 g KOH in 50,40, 30,20ml H_2O wurden allmählich mit 1ml Br_2 in CCl_4 versetzt.	0,25	Gewünschtes Produkt fiel nicht aus.

Entsprechend der Gleichung
NH_2SO_3K + 2 Br_2 + 2 KOH = NBr_2SO_3K + 2 KBr + 2 H_2O
wurden 1,35g Kaliumamidosulfonat und 1,12g KOH in 20 bzw.

10ml H_2O gelöst und bei T = 0°C 1ml Brom in CCl_4 zu der alkalischen Lösung gegeben. Die CCl_4-Phase wurde entfärbt. Aus der wäßrigen Lösung konnte aber auch durch Zusatz von Alkohol oder Aceton nichts ausgefällt werden. Deshalb wurde die wäßrige Phase über H_2SO_4 bzw. P_2O_5 im Vakuumexsikkator zur Trockne gebracht. Leider war dann im Rückstand SO_4^{2-} vorhanden, das vorher in der Lösung nicht nachgewiesen werden konnte.

Deshalb wurde das Reaktionsgemisch, das aus 1,35g KSO_3NH_2, 1,12g KOH, 20ml H_2O und 1ml Br_2 in CCl_4 bei 0°C erhalten wurde, im Hochvakuum bei 0°C getrocknet und nach dem Trocknen zur Entfernung von eventuell überschüssigem Brom mit eiskaltem CCl_4 und zur Entfernung von KBr und KOH mit eiskaltem wasserfreien Methanol gewaschen. Die Substanz wurde erneut im Hochvakuum bei 0°C getrocknet. Nach dem Trocknen war in dem gelben Produkt weder SO_4^{2-} noch BrO_3^- nachweisbar. Allerdings konnte an Hand der IR-Spektren gesehen werden, daß durch das Waschen mit Methanol teilweise Amidosulfonat zurückgebildet worden war.

Da auch durch vorsichtiges Behandeln mit wenig Wasser keine Trennung der Bestandteile erzielt werden konnte, mußte darauf verzichtet werden, das N-Dibrom-kaliumamidosulfonat aus dem Gemisch zu isolieren.

Durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur von 0°C auf -8°C (Eis/Kochsalz-Bad) konnte der Anteil des N-Dibromkaliumamidosulfonats am Reaktionsgemisch heraufgesetzt werden. Dies konnte am verbesserten Oxidationswert erkannt werden.

Um die Zusammensetzung des Produktes genau aufzuschlüsseln, wurde die Einwaage der Ausgangsstoffe in genau stöchiometrischen Mengen auf der Analysenwaage vorgenommen. Die Bestimmung des Br-Gehaltes wurde einmal gravimetrisch als AgBr, zum anderen oxidimetrisch durch Titration des durch die Substanz aus angesäuerter KJ-Lösung freigesetzten Jods mit n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung durchgeführt. S wurde als $BaSO_4$, K flammenphotometrisch und N in der Kjeldahl-Apparatur bestimmt.

	Die Analyse des Gemisches ergab:	Bei vollständiger Umsetzung des Broms gemäß der oben angeführten Reaktionsgleichung müßte die Analyse folgende Zusammensetzung ergeben:
Br	56,63%(grav.)	60,19%(grav.)
	28,90%(oxid.)	30,09%(oxid.)
N	3,00%	2,64%
K	25,50%	22,09%
S	5,62%	6,0 %

2.5. Darstellung von N-Jod-kaliumamidosulfonat

Der Reaktionsgleichung

$KSO_3NH_2 + KOH + J_2 = KSO_3NHJ + KJ + H_2O$

entsprechend wurden 1,35g Kaliumamidosulfonat mit 0,6g KOH in 20ml H_2O gelöst und bei T = 0°C 2,5g Jod in Äther zugegeben. Es fiel während der Jodzugabe eine gelbe Substanz aus. Mehr Jod als dem stöchiometrischen Umsatz entspricht wurde von der wäßrigen Phase nicht aufgenommen. Die gelbe Verbindung wurde abfiltriert und mit eiskaltem wasserfreien Äther gewaschen, bis die Ätherwaschflüssigkeit farblos blieb. Da sich die Verbindung bei Zimmertemperatur unter Jodausscheidung zersetzte, konnte sie nicht bei dieser Temperatur, sondern mußte im H.V. bei 0°C getrocknet werden.

Ausbeute: 1,4g.

Die Farbe der Substanz war gelb mit einem leichten Grünstich, beim Zersetzen wurde sie erst gelb-braun und färbte sich dann noch dunkler. Nach dem Trocknen war sie bei Zimmertemperatur einige Stunden haltbar. Deshalb wurde die Analyse bei Zimmertemperatur durchgeführt. Der J-Gehalt wurde sowohl gravimetrisch als AgJ, als auch oxidimetrisch durch Titration bestimmt. S wurde als $BaSO_4$ gefällt, N in der Kjeldahl-Apparatur und K flammenphotometrisch erhalten.

Ergebnis:		Für $NHJSO_3K$ wird berechnet:
J	49,00%(grav.)	48,67%
	48,00%(oxid.)	
N	6,92%	5,37%

K	16,55%	14,98%
S	12,10%	12,29%

Dieselbe gelbe Verbindung wurde auch erhalten, wenn man unter den gleichen Bedingungen JCl in CCl_4 statt J_2 in Äther einsetzte. Als Waschflüssigkeit wurde dann eiskaltes CCl_4 verwendet.

2.6. Versuche zur Darstellung von N,N-Dijod-kaliumamidosulfonat

$KSO_3NH_2 + 2\ KOH + 2\ J_2 = KSO_3NJ_2 + 2\ KJ + 2\ H_2O$

In Analogie zur Darstellung von N-Jod-kaliumamidosulfonat wurden 1,35g KSO_3NH_2 in einer Lösung von 1,12g KOH in 20ml H_2O bei T = 0°C mit 5g Jod in Äther umgesetzt. Nach Aufnahme von nur der halben Jodmenge durch die Lösung fiel gelbes N-Jodkaliumamidosulfonat aus. Diese Verbindung wurde auch erhalten, wenn in größerer Verdünnung gearbeitet wurde, d.h. beim Übergang von 1m KOH(1,12g KOH/20ml H_2O) zu 0,5m KOH(1,12g KOH/40ml H_2O). Bei weiterer Verdünnung trat jedoch dann Zersetzung der Substanz beim Abfiltrieren bzw. in der Lösung ein, bzw. es fand keine Fällung mehr statt.

Tabelle über weitere Versuche zur Herstellung der N-Dijodverbindung des Kaliumamidosulfonats

Gewünschte Umsetzung	Durchführung	T(°C)	Ergebnis
$NH_2SO_3K + 2\ JCl + 2\ KOH = NJ_2SO_3K + 2\ KCl + 2\ H_2O$	1,35g KSO_3NH_2, 1,12g KOH in 20ml H_2O wurden tropfenweise mit 3,25g JCl in 20ml CCl_4 versetzt.	0	$NHJSO_3K$
$NH_2SO_3K + 2\ J_2 + H_2O = NJ_2SO_3K + 2\ HJ + H_2O$	Zu 1,35g KSO_3NH_2 in 20ml H_2O wurde 5g Jod in Äther gegeben.	0,25	Keine Umsetzung.

Gewünschte Umsetzung	Durchführung	T(°C)	Ergebnis
$HgNSO_3K + 2\ J_2 =$ $J_2NSO_3K + HgJ_2$	3,3g $HgNSO_3K$ wurden mit 5g Jod in Äther 5 Stunden gerührt.	25, Sdp. v. Äther	Keine Umsetzung.

2.7. Darstellung von N,N-Dibrom-acetamid(54)

1g Acetamid wurden mit 5,4g Brom vermischt und bei T= -5°C mit etwa 15ml 10%iger Natronlauge versetzt. Das ausgeschiedene gelbe Produkt wurde abfiltriert, mit wenig Wasser behandelt, wobei es sich zunächst auflöste, dann in Form gelber Nadeln wieder auskristallisierte.
Br-Gehalt: 72,9%(gef.) 73,7%(ber.)

2.8. Darstellung von N-Jod-acetamid(55)

1,475g Acetamid wurden in 100ml wasserfreiem Essigester gelöst und unter ständigem Schütteln der Lösung 7g Jod und ca. 12g trockenes Silberoxid in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Umsetzung dauerte etwa 2 Stunden. Dann wurde filtriert, und das leicht gelbliche Filtrat wurde mit Hilfe eines kalten, trockenen Luftstroms aus einem Föhn zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit 2-3ml Chloroform behandelt, die Chloroformlösung abdekantiert und das farblose Produkt auf einem Filterpapier getrocknet.
J-Gehalt: 67,9%(gef.) 68,64%(ber.)

2.9. Darstellung von N-Brom-propionamid(56)(57)

7,3g Propionamid wurden in einer Lösung von 5,1ml Brom bei T = -5°C mit 5,6g KOH in 10ml H_2O versetzt. Dem ausgefallenen Gemisch wurde nach dem Abfiltrieren und Trocknen das N-Brom-propionamid mit siedendem Chloroform entzogen. Nach dem Einengen der Chloroformlösung erhielt man farblose Kristalle. Smp.80°C.

2.10. Darstellung von N,N-Dibrom-propionamid(56)

7,3g Propionamid wurden in 10ml Brom gelöst und bei T =-5°C mit etwa 180ml 5%iger Natronlauge umgesetzt. Dabei fiel eine gelbe, blättrige Masse an, die, in wenig Wasser aufgelöst, sofort wieder in Form rötlicher Nadeln kristallisierte.
Br-Gehalt: 68,81%(gef.) 69,21%(ber.)

2.11. Darstellung von N-Jod-propionamid(55)

Zu einer Lösung von 1,825g Propionamid in 25ml absolutem Essigester wurden unter ständigem Umschütteln des Reaktionsgemisches nach und nach eine Auflösung von 9,5g Jod in 95ml wasserfreiem Essigester und ungefähr 15g Silberoxid gegeben. Nach etwa 3 Stunden war die Umsetzung beendet. Das Filtrat der Reaktionslösung wurde bei Zimmertemperatur eingedunstet und lieferte farblose Kristalle von N-Jod-propionamid.
J-Gehalt: 63,20%(gef.) 63,81%(ber.)

2.12. Darstellung von 1.3-Dichlor-5.5-dimethylhydantoin

Käufliches 1.3-Dichlor-5.5-dimethylhydantoin wurde aus Chloroform umkristallisiert. Smp.132°C.

2.13. Darstellung von 1-Chlor-5.5-dimethylhydantoin(58)

Ein Gemisch aus 13,4g Dimethylhydantoin und 19,7g 1.3-Dichlor-5.5-dimethylhydantoin wurde in 100ml Wasser 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene 1-Chlor-5.5-dimethylhydantoin wurde aus Äthylenchlorid umkristallisiert. Smp.145°C.
Cl-Gehalt: 21,41%(gef.) 21,80%(ber.)

2.14. Darstellung von 3-Silber-5.5-dimethylhydantoin(59)

Eine Lösung von 34g Silbernitrat in 200ml H_2O wurde tropfenweise und unter gutem Rühren zu einer Auflösung von 25,6g 5.5-Dimethylhydantoin und 8g NaOH in 300ml H_2O gege-

ben. Die Fällung wurde abfiltriert, wiederholt mit H_2O gewaschen und im Ofen bei 85°C getrocknet. Man erhielt ein farbloses bis leicht graues Pulver.

2.15. Darstellung von 3-Chlor-5.5-dimethylhydantoin(60)

Zu einer eisgekühlten Suspension von 0,01 Mol 3-Silber-5.5-dimethylhydantoin in 75ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde langsam und unter starkem Rühren 0,01 Mol Chlor in demselben Lösungsmittel hinzugefügt. Nach dem Abfiltrieren des Silberchlorids wurde die Lösung unter vermindertem Druck eingeengt. Das zurückbleibende 3-Chlor-5.5-dimethylhydantoin wurde aus Dioxan/Hexan umkristallisiert. Smp.145-148°C.

2.16. Darstellung von 1-Brom-5.5-dimethylhydantoin(60)

6,4g Dimethylhydantoin und 14,2g 1.3-Dibrom-dimethylhydantoin wurden in wasserfreiem Aceton bei 5°C 12 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur wurden farblose Kristalle der 1-Brom-verbindung erhalten.

2.17. Darstellung von 3-Brom-5.5-dimethylhydantoin(61)

10,2g 5.5-Dimethylhydantoin wurden in einer eiskalten Lösung von 3,2g NaOH in 40ml H_2O aufgelöst. Man fügte 40g Eis hinzu und gab unter guter Außenkühlung mit Eis zu der stark gerührten Lösung tropfenweise 12,8g Brom. Die Flüssigkeit blieb zunächst klar, nach einigen Minuten erst begann die Fällung des 3-Brom-5.5-dimethylhydantoins. Man erhielt das äußere Eisbad 2-3 Stunden aufrecht, dann wurde das Produkt abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und im Vakuumexsikkator bei 40-50°C und dann bei Raumtemperatur über NaOH getrocknet.
Br-Gehalt: 38,27%(gef.) 38,64%(ber.)

2.18. Darstellung von 1.3-Dijod-5.5-dimethylhydantoin(59)

12,81g 5.5-Dimethylhydantoin wurden in eine eiskalte Lösung von 8g NaOH in 100ml Wasser gegeben. Nach Zugabe von

100g Eis wurde die Lösung im Eisbad unter kräftigem Rühren innerhalb von 15-20 Minuten mit 35,72g JCl in 120ml CCl_4 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 15 Minuten im Eisbad gerührt und dann so schnell wie möglich abfiltriert, um die tiefe Temperatur zu erhalten. Es wurde viermal mit 15ml Eiswasser gewaschen, dann gut abgepreßt und noch zweimal mit absolutem Essigester nachgewaschen. Das Rohprodukt wurde bei 65°C getrocknet. Zur Reinigung wurden 1g in 6ml absolutem Aceton gelöst und unter Rühren mit 25ml Petroläther versetzt. Das 1.3-Dijod-5.5-dimethylhydantoin kristallisierte cremefarben aus.
J-Gehalt: 65,92%(gef.) 66,81%(ber.)

2.19. Darstellung von 1-Jod-5.5-dimethylhydantoin(60)

1,3g Dimethylhydantoin und 3,8g 1.3-Dijod-5.5-dimethylhydantoin wurden in absolutem Aceton bei 5°C 12 Stunden gerührt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur wurden gelbliche Kristalle des 1-Jod-5.5-dimethylhydantoins erhalten.
J-Gehalt: 49,4%(gef.) 49,96%(ber.)

2.20. Darstellung von N,N-Dichlor-carbamidsäureäthylester(62)

10g Urethan wurden in 500ml H_2O gelöst und unter gutem Kühlen und Rühren der Lösung Chlor eingeleitet. Nach einigen Stunden sammelte sich am Boden des Gefäßes der Dichlorcarbamidsäureäthylester als gelbes Öl an. Als keine Zunahme des Öls mehr erfolgte, wurde es von der Lösung abgetrennt und im Vakuum fraktioniert. Sdp. bei 18 Torr: 66-67°C.

2.21. Darstellung von N,N-Dibrom-carbamidsäureäthylester(63)(64)

8,9g Urethan wurden mit 32g Brom vermischt und unter Umschütteln allmählich mit Sodalösung versetzt. Dabei schied sich zunächst ein dunkelbraunes Öl ab, das am Ende der Reaktion in eine gelbe, kristalline Masse überging. Dieses Produkt stellte nach dem Auswaschen mit Wasser die Verbin-

dung 4 $COOC_2H_5NBr_2 \cdot NaBr$ dar. 10g davon wurden unter guter Eiskühlung nach und nach mit 7ml verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei ging das gelbe Kristallpulver in eine braune teigige Masse über. Man verdünnte stark mit Wasser und schüttelte dieses Gemenge solange, bis sich die wachsartige Substanz zu einem braunen Öl umgesetzt hatte. Dieses wurde von der wäßrigen Lösung abgetrennt, kurzzeitig über P_2O_5 getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp. bei 10 Torr: 100°C.

2.22. Darstellung von N-Chlor-imidokohlensäurediäthylester(65)(66)

In eine Mischung von 200g Alkohol, 80g Ätznatron, 80g Kaliumcyanid und 600g Wasser wurde unter Kühlung im Eis/Kochsalz-Bad und unter gutem Rühren solange Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit gerade nicht mehr alkalisch reagierte. Je nach Maß der Kühlung bildete sich an der Oberfläche der Lösung ein Kristallbrei oder eine Ölschicht, die aber auf Zusatz von kaltem Wasser kristallisierte. Die Verbindung wurde aus Äther umkristallisiert. Smp.39°C.

2.23. Darstellung von Imidokohlensäurediäthylester(66)

14,8g Arsentrioxid und 40g Ätzkali wurden in 160ml Wasser gelöst, die Lösung im Eis/Kochsalz-Bad abgekühlt, in einem Scheidetrichter mit 20g Chlorimidokohlensäurediäthylester versetzt und solange durchgeschüttelt, bis sich der Ester zu einem auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Öl umgesetzt hatte. Die dabei auftretende Erwärmung wurde durch Zugabe von Eisstücken beseitigt. Dann wurde die Ölschicht von der wäßrigen Phase abgetrennt, die wäßrige Lösung viermal ausgeäthert und die Ätherextrakte mit dem Öl vereinigt. Die Extrakte wurden dann mehrmals unter Eiskühlung mit festem Ätzkali geschüttelt, von den sich abscheidenden Wasser- bzw. Kalilauge-Schichten abgetrennt, und auf wasserfreies Natriumsulfat gegossen. Nach 12stündigem Stehen wurde die Lösung im Vakuum fraktioniert. Sdp. bei 12 Torr: 40°C.

2.24. Darstellung von N-Brom-imidokohlensäurediäthylester(67)

0,5ml Brom wurden in eine Lösung von 0,6g KOH in 20ml Wasser gegeben. Anschließend wurden 1,2g Imidokohlensäurediäthylester hinzugefügt. Der N-Brom-imidokohlensäurediäthylester kristallisierte sofort farblos aus.
Br-Gehalt: 40,43%(gef.) 40,76%(ber.)

2.25. Darstellung von N-Jod-imidokohlensäurediäthylester(66)

7ml 33%iger Kalilauge wurden zusammen mit 100ml Wasser in einer braunen Glasstöpselflasche im Eis/Kochsalz-Bad so stark abgekühlt, daß sich in der Lauge Eiskristalle abschieden. Nach Zugabe von 3g Imidokohlensäureester wurde unter stetem Schütteln und Kühlen des Gemisches allmählich eine eiskalte Lösung von 6,6g Jod und 8g Kaliumjodid in 50ml Wasser dazugegeben. Der sich dabei bildende gelbe N-Jod-imidokohlensäurediäthylester wurde mit peroxidfreiem Äther herausgelöst. Die ätherische Phase wurde mit Quecksilber solange geschüttelt, bis sie rein gelb geworden war, anschließend mit wenig Wasser gewaschen und über Pottasche in einer dunklen Flasche aufbewahrt. Nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung erhielt man die gelbe N-Jod-verbindung.
J-Gehalt: 51,73%(gef.) 52,21%(ber.)

2.26. Darstellung von N,N-Dichlor-glycinäthylester(6)

14g Glycinäthylesterhydrochlorid wurden in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von 100ml 1n NaOH der freie Aminosäureester gebildet. In diese Lösung leitete man bei Raumtemperatur solange Chlor ein, bis sich etwa 15g des Dichlorglykokollesters als gelbes Öl abgeschieden hatten. Das Öl wurde von der Mutterlauge abgetrennt, mit verd. Sodalösung, verd. Schwefelsäure und schließlich mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.
Cl-Gehalt: 41,90%(gef.) 42,19%(ber.)

2.27. Darstellung von Glycinäthylester(68)

50g Glycinäthylesterhydrochlorid wurden mit 25ml Wasser und 100ml Äther vermischt. Zu diesem Gemisch wurden unter guter Außenkühlung mit Eis 40ml 33%iger NaOH hinzugefügt und dann trockenes, gekörntes Kaliumkarbonat eingetragen, bis ein dicker Brei entstanden war. Der Brei wurde gut umgeschüttelt, anschließend zweimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde nun mehrere Stunden mit Kaliumkarbonat geschüttelt, der Äther abgezogen und der Rückstand fraktioniert. Sdp. des Glycinäthylesters bei 40 Torr: 65°C.

2.28. Darstellung von N,N-Dichlor-benzolsulfonamid(69)

Käufliches N,N-Dichlor-benzolsulfonamid wurde aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Smp.76°C.

2.29. Darstellung von N,N-Dibrom-benzolsulfonamid(70)

2g Benzolsulfonamid wurden in 30ml 4%iger Natronlauge gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 5,2g Brom versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in siedendem Methanol aufgenommen und durch Hinzufügen von Wasser wieder ausgefällt. Ausbeute:3,7g.
Smp. 113-115°C(Zersetzung).

2.30. Darstellung von p-Dichlor-sulfamidbenzoesäure

Käufliche N,N-Dichlor-p-sulfamidbenzoesäure wurde aus Eisessig umkristallisiert. Smp.203°C.

3. Literaturverzeichnis

1) K.Höhne, Dissertation TH München 1968
2) D.Schlegel, Diplomarbeit FU Berlin 1968
3) L.F.Audrieth u.a., Chem.Rev. 26,85(1940)
4) W.Traube, E.v.Drathen, Chem.Ber. 51,114(1918)
5) V.V.Korsak u.a., Z.obsc.Chim. 18,753(1948)
6) W.Traube, H.Gockel, Chem.Ber. 56,390(1923)
7) A.M.Vuagnat, E.L.Wagner, J.chem.Phys. 26(17,77(1957)
8) Isao Suzuki, Bull.chem.Soc.Japan 35,1280(1962)
9) M.St.Flett, Spectrochim.Acta 18,1546(1962)
10) R.A.Corral, O.O.Orazi, Spectrochim.Acta 21,2119(1965)
11) Yo-Yun T.Chen, W.R.Benson, J.Assoc.offic.Anal.Chem. 49 (2),412(1966)
12) M.Davies, N.A.Spiers, Spectrochim.Acta 15,487(1959)
13) H.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 273,170(1953)
14) L.Bayersdorfer, U.Engelhardt, J.Fischer, K.Höhne, J.Jander, Z.anorg.allg.Chem. 366,169(1969)
15) H.Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966,51
16) E.Allenstein, A.Schmidt, Z.anorg.allg.Chem. 344,122(1966)
17) J.Brandmüller, M.Wahl, Spectrochim.Acta 23,2480(1967)
18) J.N.Baxter u.a., J.Chem.Soc. 1955,669
19) D.E.Milligan, M.E.Jacox, J.chem.Phys. 40,2461(1964)
20) G.E.Moore, R.M.Badger, J.Amer.Chem.Soc. 74,6076(1952)
21) E.N.Moskvitina, Yu.A.Kuzyakov, Vestn.Mosk.Univ.Ser.2: Khim 21(3),35(1966)
22) A.A.Laane, L.H.Jones, R.R.Ryan, L.B.Asprey, J.Mol. Spectrosc. 30,485(1969)
23) D.R.Herschbach, V.W.Laurie, J.chem.Phys. 35,458(1961)
24) F.Moll, Naturw. 52,559(1965)
25) A.I.Karelin, Yu.Ya.Kharitinov, V.Ya.Rosolovskii, Zhur. Prikl.Spektrosk. 8,458(1968)
26) J.N.Meußdoerffer, Dissertation TH München 1966
27) A.I.Karelin, Yu.Ya.Kharitinov u.a.,Zh.Neorg.Khim. 13 (11),1236(1968)
28) J.Goubeau, E.Kilcioglu, E.Jacob, Z.anorg.allg.Chem. 357,190(1968)

29) A.I.Karelin, Yu.Ya.Kharitinov u.a., Izv.Acad.Nank.SSSR, Neorg.Mater 4(2),218(1968)
30) E.Hiltl, Dissertation TH München 1970
31) N.Wiberg, Habilitationsschrift Universität München 1966
32) H.W.Roesky, O.Glemser, Angew.Chem. 76,713(1964)
33) E.Nachbauer, Monatsh.Chem 97,115(1966)
34) W.Verbeek, W.Sundermeyer, Angew.Chem. 9,331(1969)
35) O.Glemser, R.Mews, H.W.Roesky, Chem.Ber. 102,1523(1969)
36) K.Dehnicke, Angew.Chem. 79,253(1967)
37) A.F.Clifford, G.R.Zeilenga, Inorg.Chem. 8,979(1969)
38) R.Ettinger, J.chem.Phys. 38,2427(1963)
39) R.P.Hirschmann u.a., Spectrochim.Acta 24,1267(1968)
40) K.L.Kompa, Dissertation Universität München 1965
41) L.Landau, W.H.Fletscher, J.mol.Spectrosc. 4,276(1960)
42) I.C.Hisatsune, P.Miller, J.chem.Phys. 38,49(1963)
43) R.Ryason, M.K.Wilson, J.chem.Phys. 22,2000(1954)
44) J.Strähle, H.Bärninghausen, Z.anorg.allg.Chem. 357,325(1968)
45) J.Goubeau, Angew.Chem. 78,565(1966)
46) J.Goubeau, F.Haenschke, A.Ruoff, Z.anorg.allg.Chem. 366,113(1969)
47) E.Lippert, H.Prigge, Ann. 659,81(1962)
48) J.A.A.Ketelaar, K.J.Palmer, J.Amer.chem.Soc. 59,2629(1937)
49) D.J.Millen, K.M.Sinnot, J.chem.Soc. 1958,350
50) J.N.Gayles, J.chem.Phys. 49,1841(1968)
51) K.Knuth, J.Jander, U.Engelhardt, Z.Naturforsch. 24b, 1476(1969)
52) W.Renz, Dissertation TH München 1965
53) K.Seppelt, W.Sundermeyer, Naturwiss. 56,281(1969)
54) A.W.Hofmann, Chem.Ber. 15,413(1882)
55) E.Boismenu, Ann.chim. 9(9),144(1918)
56) A.W.Hofmann, Chem.Ber.15,752(1882)
57) Ch.Mauguin, Ann.chim. 22(8),307(1911)
58) R.C.Petterson, U.Grzeskowiak, J.Org.Chem. 24,1414(1959)
59) R.A.Corral, O.O.Orazi, An.asoc.quim.Arg. 44,14(1956)
60) R.A.Corral, O.O.Orazi, J.Org.Chem. 28,1100(1963)
61) O.O.Orazi, J.Meseri, An.asoc.quim.Arg. 37,194(1949)
62) J.Houben, J.Prakt.Chem.(2) 105,16(1922/23)

63) A.Hantzsch, Chem.Ber. 27,1251(1894)
64) O.Diels, F.Ochs, Chem.Ber. 40, 4572(1907)
65) T.Sandmeyer, Chem.Ber. 19,862(1886)
66) J.Houben, E.Schmidt, Chem.Ber. 46,2452(1913)
67) A.Hantzsch, L.Mai, Chem.Ber. 28,2470(1895)
68) E.Fischer, Chem.Ber. 34,436(1901)
69) F.D.Chattaway, J.chem.Soc. 87,149(1905)
70) Yoshio Ueno, J.Pharm.Soc.Japan 72,1620(1952)
71) H.H.Eysel, J.Mol.Structure 5,275(1970)
72) K.Ramaswamy, N.Mohan, Z.Naturf. 25b,169(1970)

Lebenslauf

Am 5.8. 1941 wurde ich, Dagmar Schlegel, geb. Marzillier, als Tochter des technischen Kaufmanns Fritz Marzillier und seiner Ehefrau Elfriede Marzillier, geb. Tschanter, in Berlin geboren.

Von September 1947 bis Oktober 1950 besuchte ich die 1.Volksschule in Berlin-Weißensee. Danach folgten weitere drei Grundschuljahre in der 13. und 10. Grundschule in Berlin-Wilmersdorf. Ab März 1953 besuchte ich die Marie-Curie-Schule in Berlin-Wilmersdorf und legte dort im Februar 1960 die Reifeprüfung ab.

Im November 1960 nahm ich an der Freien Universität Berlin das Studium der Chemie auf. Im Februar 1964 legte ich die Diplomvorprüfung und im Februar 1968 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab. Meine Diplomarbeit " Synthese und IR-Spektroskopie einiger N-Chlor- und N-Bromverbindungen " fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J.Jander an. Seit Februar 1968 arbeite ich, ebenfalls unter der Leitung von Prof. Dr. J.Jander, an der vorliegenden Dissertation.

Von April 1969 an bin ich als wissenschaftliche Assistentin für die Experimentalvorlesung von Prof. Dr. J.Jander und Prof. Dr. G.Heller tätig.